

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE 20 AOÛT 1955 SKIKDA

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DÉPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

Master

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie des Polymères

SYNTHESE D'UN BIOPOLYMERE

A BASE D'EXTRAIT DU LIN

Soutenu le **25/06/2023**

Réalisé par : **Hameidi Amani**

Encadré par : **Dr TABET HABIBA**

Sayoud Manel

Merai Roumaysa

Année Universitaire **2022- 2023**

Remerciement

Tout d'abord, nous rendons grâce à **ALLAH**, le créateur, le tout-puissant qui nous a guidés et bénis, et sans le succès de Dieu, nous n'arrivions à rien.

Nous tenons avons saisi cette occasion et adressé mes profonds remerciements et mes profondes reconnaissances aux enseignants et enseignantes de département de génie des procédés université Skikda pour tous les efforts déployés au long des 5 années d'études.

A notre encadreur **Dr. TABET HABIBA** merci pour la confiance qu'elle nous a accordée en acceptant d'encadrer ce travail, pour ses précieux conseils et pour toutes les heures qu'elle a consacré à diriger cette recherche.

A toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail par leur patience, leur compétence et leurs interventions adéquates aux plans technique, économique et moral.

Et à toute la promotion de génie des Polymères 2022/2023,
On vous souhaite une bonne continuation dans votre vie personnelle et professionnelle.

A la fin nous remercions les nombres jurys d'avoir acceptés d'examiner ce mémoire.

Dédicace :

Je dédie ce travail,

A ma famille, qui m'a doté d'une éducation digne. Son amour a fait de moi ce que je suis aujourd'hui,

A la mémoire de ma grande mère que Dieu puisse l'accueillir dans son vaste paradis,

A l'adorable femme au monde ma plus belle mère,

A l'Homme précieux, bénédiction de Dieu mon cher Père,

A mes chères sœurs que j'adore Dounia, Bouchra, Rima et leurs conjoints,

A mon cher frère adoré Bilel et

A mes beaux-frères Ahmed et Hakim

A l'épouse de mon frère et ma collègue Nesrine

Et à mon neveu adoré,

A mon âme sœur pour tout l'encouragement, le respect et l'amour que tu m'as offert
Je te dédis ce travail dont la joie, qui n'aurait pas pu être achevé sans ton éternel soutien et votre présence à mes côtés.

J'adresse aussi mes remerciements à mes collègues Hameidi Amani et Sayoud Manel

Pour les efforts considérables qu'ils ont déployés pour la réalisation de ce travail.

À mes amies Zeyneb, Bouta, Selsabil, Bessma, Israa, titi, Roudjina, Sabrine,

Avec qui j'ai vécu de beaux moments au cours de mon cursus universitaire,

A tous mes enseignants depuis le primaire jusqu'à l'université.

J'adresse aussi mes remerciements les plus sincères à Mme Tabet Habiba qui a accepté de juger ce travail.

J'adresse aussi mes sincères remerciements aux membres de jury qui ont bien voulu examiner et juger ce travail.

Maissa

Dédicace

Avec tous mes sentiments de respect, avec l'expérience de ma Reconnaissance, je dédie ma remise de diplôme a ma joie A mon paradis, à la source de bonheur, ma moitié, maman.

A celui qui m'a fait une femme, à mon support qui était toujours à mes côtés pour me soutenir et m'encourager, à mon cher papa.

A mon soutien moral et source de joie et bonheur, mon cher fiancé GHANOO pour l'encouragement et l'aide qu'il m'a toujours accordé.

A mon frère SEIF EDDINE qui n'a pas cessé de me conseiller, encourager et soutenir tout au long de mes études.

A mes adorable petites sœurs DJIHEN et LINA.

A mes très chères copine SOUNDIOUS, INES et KHOULOUD qui m'ont toujours encouragé, et à qui je souhaite plus de succès.

A mon encadreur madame TABET HABIBA.

A ma belle famille

Sans oublier mes trinômes MANEL et MAISSA pour leur soutien moral et leur patience et compréhension tout au long de ce projet.

A tout ce qui ont participé a ma réussite et a tous qui m'aiment.

AMANI

Dédicace

Avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce modeste travail à ceux qui ont fait de ma vie, ma réussite et tout mon respect : mon cher père, A l'être le plus cher de ma vie ma mère ma source de tendresse, de noblesse et d'affection.

A mes chères sœurs : IMEN, RYM, et mon adorable petite SIRINE, mes frères SALAH, ANIS, ACHRAF et mon beau-frère MALEK, qui n'ont pas cessés de m'encourager et soutenir tout au long de mes études.

A ma nièce ELENA et mon neveu ABD ERAHMAN je vous aime.

A mes oncles et mes tantes, et ma deuxième maman SALIHA que dieu leur donne une longue et joyeuse vie. À toute et à tous les cousines, cousins, mon âme sœur KHAOULA.

A mes amies, ma meilleur amie LINA merci d'être toujours là pour moi, A la plus belle des mamans NARJESSE et AMANI, merci ma joie pour ton grand cœur ma vie ne serait pas aussi magique sans ta présence.

Sans oublier mes trinôme AMANI et ROUMAYSSA pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet.

Je tiens à remercier mon encadrant Mme TABET HABIBA qui m'a accompagnée tout au long de cette expérience professionnelle avec beaucoup de patience et de pédagogie.

Je tiens à exprimer mes remerciements aux membres du jury, qui ont accepté d'évaluer notre travail et à tous mes amis de promotion 2^{ème} année master en Ingénierie des polymères.

Manel

Remerciement

Dédicace

Sommaire.....	i
Liste des figures	ii
Liste des tableaux	iii
Liste d'abréviation	iiii
Introduction générale.....	1

SOMMAIRE

CHAPITRE I : L'EXTRACTION

I.1. Historique de l'extraction.....	4
I.2. Définition de l'extraction.....	4
I.3. Principe de l'extraction	4
I.4. Les différents types de l'extraction [4].....	5
I.4.1. Extraction liquide-liquide.....	5
1. Condition d'extraction liquide-liquide.....	5
I.4.2. Extraction solide-Liquide	5
1. La macération.....	7
2. Paramètre influençant l'extraction solide-liquide	7
I.5. Principaux classes des composés phénoliques.....	9
I.5.1. Les phénols.....	10
I.5.2. Les acides phénoliques.....	11
1. Acides phénols dérivés de l'acide benzoïque.....	11
2. Acides phénols dérivés de l'acide cinnamique	12
3. Coumarines (C6-C3).....	12
I.6. Les propriétés des composés phénoliques [18].....	13
I.6.1. Propriété physico-chimique, extraction et caractérisation	13
1. La solubilité	13
2. Les phénols sont des composés instables.....	13
3. L'extraction	13
4. La caractérisation.....	13
I.6.2. Propriétés pharmacologiques et emplois.....	14
I.7. Applications des différents types d'extractions.....	14
Par solvant	14
Par hydro distillation	14
Par distillation.....	14

Principe	15
Par macération.....	15
Principe	15
I.8. Profil phénolique du lin.....	16
I.8.1. Composés phénoliques.....	16
1. Acides phénoliques dans les graines de lin.....	16

Référence chapitre I

CHAPITRE II : LES BIOPOLYMERS

II.1. Historique des biopolymères.....	18
II.2. Définition des biopolymères.....	18
II.3. Classification des biopolymères	18
II.3.1. Biopolymères issus de la biomasse	19
II.3.2. Biopolymères de synthèse bactérienne.....	19
II.3.3. Biopolymères obtenus par synthèse chimique	19
II.4. Propriétés des biopolymères	21
II.4.1. La biodégradabilité	21
II.4.2. Bio compatibilité et biorésorbable	22
II.4.3. Propriété de perméabilité aux gaz	23
II.4.4. Compostabilité	23
II.4.5. Propriétés chimiques	24
II.5. Application des biopolymères [12].....	25
II.5.1. Applications médicales	25
II.5.2. Application dans l’emballage.....	26
II.5.3. Applications agricoles	27
II.6. Les avantages et les inconvénients des biopolymères [14].....	28
II.6.1. Principaux avantages des biopolymères	29
II.6.2. Inconvénients des biopolymères.....	29

Référence chapitre II

CHAPITRE III : Matériels et techniques

Expérimentales

III.1. Introduction.....	33
III.2. Matériel utilisé.....	33
a. Appareillage.....	33
b. Petit matériel	33
III.3. Opérations de prétraitement de la matière végétal.....	33
III.3.1. Broyage	34

III.3.2. Extraction des composés phénoliques	34
III.3.3. Méthode de séparation.....	35
III.3.4. Méthode de séchage	36
III.3.5. Stockage	37
III.4. Synthèse de biopolymères.....	39
L'extrait des polyphénols	39
Acide sulfurique	39
Acide éthanoïque	39
L'anhydride acétique	39
III.4.1. Synthèse de biopolymère par polymérisation de condensation.....	40
III.5. Méthode d'analyse.....	41
III.5.1. Spectrophotométrie UV-VIS	41
a. Principe.....	41
III.5.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF)	42
1. Définition	42
2. Principe de la spectroscopie IR-TF	42
III.5.3. Diffraction des rayons X(DRX)	43
1. Principe.....	44
III.5.4. Analyse thermogravimétrique (ATG)	44
1. Principe.....	44
III.5.5. Viscosimètre.....	45
a. Définition.....	45
b. Principe.....	46

CHAPITRE IV RESULTATS ET DISCUSSION

IV.1. Introduction	48
IV.2. Calcul de rendement	48
Le Rendement d'extrait de polyphénols.....	48
Le Rendement de biopolymère de polyphénols.....	48
IV.3. Méthode de caractérisation.....	49
IV.3.1. Aspect physique	49
IV.3.2. Spectrophotométrie UV-vis.....	49
IV.3.3. Spectroscopie IRTF	51
IV.3.4. La diffraction des rayons X.....	54
IV.3.5. L'analyse thermogravimétrique.....	57
IV.3.6. Viscosimétrie.....	59
Conclusion générale.....	62

Résumer

Liste des figures

Figure I.1. Extraction liquide-liquide	5
Figure I.2. Extraction solide-liquide.....	6
Figure I.3. Nomenclature des composés d'extraction.....	6
Figure I.4. Principe de l'extraction solide-liquide.....	7
Figure I.5. Structure et nomenclature du phénol.....	11
Figure I.6. Quelques acides phénols dérivés de l'acide benzoïque	11
Figure I.7. Quelques acides phénols dérivés de l'acide cinnamique.....	12
Figure I.8. La formation du la coumarine	13
Figure I.9. Technique de la distillation.....	15
Figure I.10. Structure des principaux acides phénoliques	16
Figure II.1. Les voies d'obtention des biopolymères végétaux	20
Figure II.2. L'acide polylactique (PLA).....	20
Figure II.3. Schéma représentant les deux voies de synthèse de l'acide polylactique	21
Figure II.2. Sources et biodégradabilité de certains polymères	22
Figure II.3. Applications de biopolymères libération contrôlée des principes actifs	23
Figure II.4. Polymère poreux perméable aux gaz	24
Figure II.5. Photo d'un bioplastique composable	24
Figure II.6. Applications des polymères biosourcé dans le domaine médical.....	26
Figure II.7. L'emballage alimentaire et l'encapsulation médicale.....	27
Figure II.8. Les films plastiques qui sont utilisés par les cultivateurs.....	29
Figure III.1 Broyage de graine du lin.....	34
Figure III.2 Etape d'extraction des PPT	35
Figure III.3 Décantation du mélange hexane/filtrat	36
Figure III.4 Distillation du solvant par Rotavape	37
Figure III.5. Organigramme des étapes de la méthode de l'extraction (solide-liquide)	38

Figure III.6. Organigramme résumant la polymérisation par condensation.....	40
Figure III.7. Schéma de principe du spectrophotomètre	40
Figure III.8. Principe de fonctionnement de la spectroscopie IR-TF.....	41
Figure III.9. Famille de plans cristallins en condition de Bragg	43
Figure IV.1. Figure de a) biopolymère b) extrait synthétisé par polycondensation.	49
Figure IV.2. L'appareillage de UV-Vis.	50
Figure IV.3. l'appareillage de l'FTIR.....	51
Figure IV.4. Spectre FT-IR de la plante sèche	51
Figure IV.5. FTIR de l'extrait	52
Figure IV.6. FTIR du polymère de polycondensation.....	53
Figure IV.7. L'appareil de DRX de type Rigaku Ultima IV	54
Figure IV.8. Résultats DRX de la plante sèche.....	54
Figure IV.9. Résultat DRX du biopolymère	55
Figure IV.10. L'appareil ATG de type SDTQ600.....	56
Figure IV.11. ATG de l'extrait	56
Figure IV.12. ATG du polymère de la polycondensation.....	57
Figure IV.13. L'appareillage de mesure de la viscosité	58
Figure IV.12. Courbe de viscosité en fonction de la concentration	60

Liste des Tableaux

Tableau I.1 Principaux classes des composés phénoliques	9
Tableau II.1. Propriétés spécifiques des polymères biosourcé et les applications entendues	25
Tableau II.2: Les applications médicales des polymères biosourcé.....	26
Tableau II.3. Les applications des polymères biosourcé dans l’emballage.....	28
Tableau IV.1 tableaux d’interprétation de variation de l’absorbance par la longueur d’onde d’extrait.....	50
Tableau IV.2 tableaux d’interprétation de variation de l’absorbance par la longueur d’onde d’un biopolymère	50
Tableau IV. 3. Résultat FTIR de la plante sèche	52
Tableau IV.4. Résultat FTIR de l'extrait	52
Tableau IV.5 Résultat FTIR de polymère de la polycondensation	53
Tableau IV.6. Comparaison de la dégradation des 2 matériaux	58

Listes d'abréviations

CPG : Chromatographie en phase gazeuse.

HPLC: High performance liquid chromatography

ADN: Acide désoxyribonucléique.

PHB: Poly hydroxybutyrate

PHV : Poly hydroxyvalérate

PHBV : Poly-3-hydroxybutyrate-3-hydroxyvalérate.

PLA : Polylactique acide.

ASTM: Anciennement American society for testing and materials.

FTIR: Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

PPT: Poly phénol totaux

UICPA: Union internationale de chimie pure et appliquée.

UV: Ultraviolet.

IR: Infrarouge

TF: Transformé de fourrier

MEB: Microscopie électronique à balayage.

CCM: Chromatographie sur couche mince.

ADEME : Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie

Introduction générale

Au cours des 60 dernières années, les matériaux polymères synthétiques principalement basés sur l'industrie pétrochimique ont été progressivement développés et la production annuelle mondiale est d'environ 140 millions de tonnes. Durant cette période, les matériaux polymères ont envahi notre quotidien, et ils apparaissent dans divers domaines, à savoir l'emballage, le transport, les équipements électriques et électroniques, les loisirs, etc. Ce succès est principalement attribué à leur faible coût, à leur répétabilité à grande vitesse, à leurs excellentes propriétés mécaniques et à leur durabilité (haute résistance au vieillissement et aux attaques biologiques).

Le principal inconvénient de ces plastiques est qu'ils sont fabriqués à partir de ressources non renouvelables, et que leur extraction et leur utilisation génèrent des gaz à effet de serre tels que le dioxyde de carbone, qui contribuent au réchauffement climatique. De plus, la consommation accrue de plastiques fabriqués à partir de polymères dérivés du pétrole génère de grandes quantités de déchets non biodégradables difficiles à gérer dans les décharges car non compostables. L'incinération des plastiques à base de pétrole entraîne la libération de composés toxiques pour l'environnement.

L'exploitation intense des matières premières plastiques pétrolières à usage général. Nécessite de trouver un moyen de substituer les produits dérivés du pétrole par des substances naturelles et biodégradables.

Dans une perspective de respect de l'environnement et de gestion des ressources fossiles épuisables, la recherche dans l'industrie du plastique s'oriente d'avantage vers les biopolymères (amidon, protéine, lipide, cellulose, etc.) comme source de matières premières renouvelables pour la fabrication du plastique.

La définition des biopolymères retenue par l'Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie (ADEME) fait référence aux polymères appartenant à la famille des produits biologiques. Les produits biologiques sont issus de la biomasse (plantes, algues, cultures, arbres, organismes marins et biodéchets des ménages, de la production alimentaire et de la production animale).

Dans ce travail nous nous sommes intéressées par la synthèse d'une biopolymères issu d'une biomasse végétale il s'agit de la graine de lin.

Ce travail est composé en quatre chapitres et divisé en deux parties : partie théorique et expérimentale :

- Le premier chapitre est basé sur des informations générales sur l'extraction solide/liquide, les principales classes de composés phénoliques et leurs propriétés ;

- Le deuxième chapitre repose sur l'explication plus au mois détaillé sur les biopolymères et leurs classifications qui ont divisé en trois catégories issues par la biomasse, synthétisés par des micro-organismes et par synthèse chimique, des propriétés essentiellement de la biodégradabilité et leurs secteurs d'application ;
- Le troisième chapitre expose les matériaux utilisés ainsi que le protocole expérimental suivi pour la synthèse de biopolymères et les techniques d'analyse utilisées afin d'établir une caractérisation à nos échantillons ;
- Le quatrième chapitre sur lequel nous avons illustré les résultats expérimentaux qui nous avons obtenus avec des interprétations.

Enfin, dans la conclusion nous évoquerons les principaux résultats trouvés et nous décrirons les perspectives ouvertes par cette étude.

CHAPITRE I :

L'extraction

I.1. Historique de l'extraction

Une caractéristique distinctive des carrières pourrait être que l'extraction se déroulerait dans un environnement « ouvert » en utilisant la méthode la plus simple possible : d'un côté le front d'attaque ou d'exploitation, de l'autre un itinéraire d'accès. Cependant, tout au long du néolithique, le silex et l'argile ont été extraits à l'aide d'un système de tunnels et de galeries.

Depuis la fin du XIIe siècle, l'exploitation minière de la pierre de sable a progressé sous terre pour répondre à la nécessité de construire des pierres dans des endroits comme PARIS et TOURS. Selon les configurations géographiques, l'activité extractive est toujours en cours aujourd'hui, soit sous terre, soit dans le ciel ouvert. Le caractère de l'occupation du sol au-dessus des carrières a souvent été lié à des raisons de voyager en souterrain [1].

I.2. Définition de l'extraction

Le terme "extractions" fait référence à l'une des méthodes les plus populaires dans l'analyse chimique pour séparer les mélanges.

Cette technique utilise un moyen de séparer sélectivement un ou plusieurs composants d'un mélange en fonction de ses propriétés chimiques ou physiques.

Le composant à extraire a une plus grande affinité avec la méthode d'extraction que avec les composants qui composent les principaux constituants de la mélanine [2].

I.3. Principe de l'extraction

L'objectif de l'extraction est de séparer un solide ou un liquide constituant d'un mélange homogène ou non-homogène de liquides ou de solides en utilisant un solvant pur.

On parle d'extraction discontinue quand un mélange composé est simplement mis en contact avec le solvant approprié.

Lorsqu'un mélange de composés est traité par un solvant approprié et purifié en continu par distillation, le terme « extraction continue » est utilisé [3].

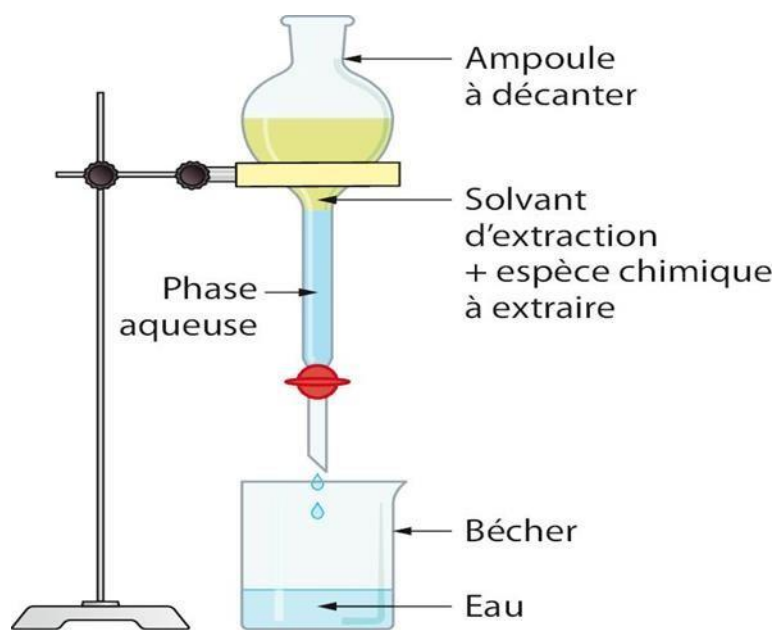
I.4. Les différents types de l'extraction [4]

I.4.1. Extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide implique le transfert d'une substance d'un solvant dans lequel il est difficile de la séparer à une autre dans laquelle elle sera séparable [4].

1. Condition d'extraction liquide-liquide

La substance à extraire doit être beaucoup plus soluble dans le solvant d'extraction qu'au solvant original, et les deux solvants ne doivent pas être mélangés [4].



© Belin Éducation/Humensis, 2019 Physique Chimie 2nde
© Soft Office

Figure I.1. Extraction liquide-liquide [5].

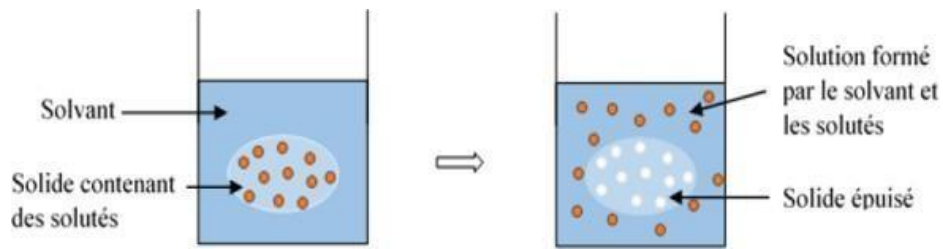
I.4.2. Extraction solide-Liquide

Une substance est déplacée d'un solide à un solvant, où elle est soluble et peut être facilement isolée, dans le cadre d'une extraction solide-liquide.

La procédure nécessite un contact prolongé entre le solvant et le matériau précédemment fondu avant l'extraction.

Le processus d'extraction solide-liquide permet à un ou plusieurs composés contenus dans une phase solide d'être libérés par un solvant, comme c'est le cas lors de l'extraction de solutions à partir des plantes. Le matériau qui a été brûlé et est

connu comme le résidu, tandis que la solution qui contient le solvant d'extraction et les solvants est l'extrait [4].



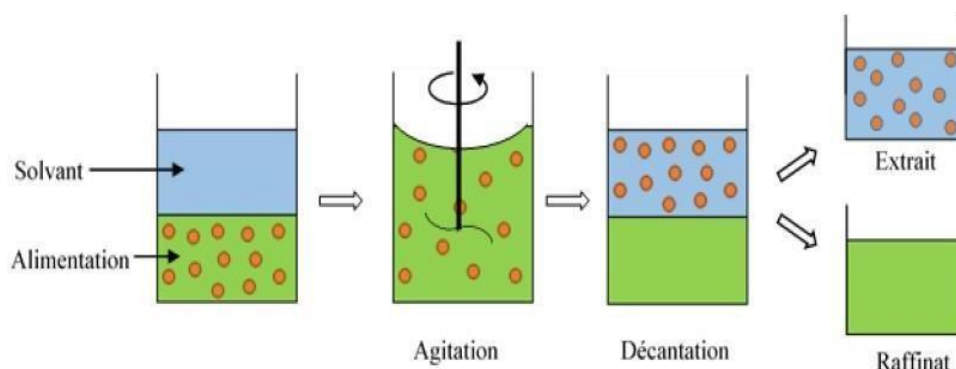
FigureI.2.Extraction solide-liquide [4].

L'extraction solide-liquide il s'agit d'une opération physique de transfert de matière ou d'échange entre la phase liquide d'extraction et celle solide contenant la substance à extraire [6].

Une opération connue sous le nom d'extraction solide-liquide vise à extraire, prélever ou dissoudre une ou plusieurs espèces chimiques présentes dans un solide en utilisant un liquide [7].

La substance à extraire devient solubilisée lors du contact entre le solvant d'extraction et le solide et entre dans la phase d'extraction. La quantité de solvant dans le solide diminue alors que la quantité du solvant augmente. Lorsque la concentration dans les deux phases est égale, le transfert cesse [8].

Si le solvant est renouvelé, il se poursuit jusqu'à la dissolution complète du solide en solution. La substance obtenue lors de l'extraction est appelée extrait ou surverse, et le solide restant est connu comme résidu ou raffinat [9].



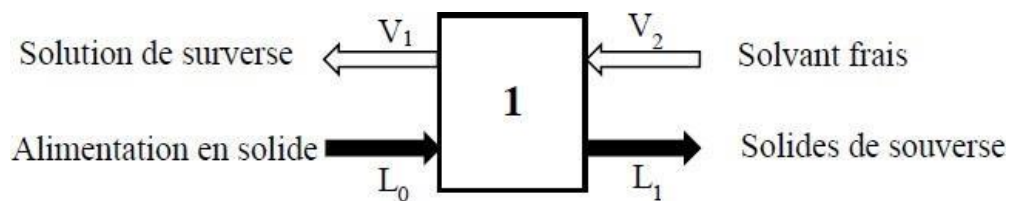
FigureI.3. Nomenclature des composés d'extraction [7].

Différentes techniques, telles que lixiviation ou lessivage, percolation, décoction, infusion, macération, digestion et élution, peuvent être utilisées pour appliquer l'extraction solide-liquide [7].

1. La macération

Est une procédure destinée à extraire les composants solubles d'un solide en utilisant un solvant. Plus ou moins de temps est consacré à mettre en contact le solide et le liquide, et ce processus est effectué dans un environnement froid.

Les deux phases peuvent entrer en contact soit simultanément, soit de manière antagoniste. Une extraction peut être arrêtée, poursuivie ou semi-continue. L'extraction peut être effectuée sur un seul étage théorique ou en employant plusieurs étages [9].



← Phase continue (liquide)

→ Phase dispersée (solide)

L_0, L_1 : débit massique des solides à l'entrée et à la sortie

V_1, V_2 : débit massique des liquides à l'entrée et à la sortie

FigureI.4. Principe de l'extraction solide-liquide [10].

2. Paramètre influençant l'extraction solide-liquide

Une extraction solide-liquide peut être affectée par un certain nombre de variables. La vitesse du transfert est également influencée par ces facteurs. La nature du matériau végétal peut avoir un impact sur l'extraction. Les facteurs les plus importants sont la taille et la forme des particules, ainsi que la porosité et l'humidité [11].

a. Taille et forme des particules

Les particules végétales viennent généralement dans une variété de formes, y compris sphériques, cylindriques et planes. Mais plus souvent, la forme est fusionnée avec un ensemble de sphères pour simplifier les équations. La taille des particules est un facteur qui affecte la vitesse d'extraction. La plus grande surface de contact potentielle

entre le solide et le solvant est nécessaire pour faciliter l'extraction. La vitesse d'extraction et la taille des particules sont inversement corrélées ; au fur et à mesure que la taille de la particule contenant la solution diminue, la rapidité d'extraction augmente. Par conséquent, travailler avec des particules fines est nécessaire. Cependant, les particules trop petites courent le risque d'étouffer certains outils lors de la manipulation, ce qui pourrait entraîner des problèmes techniques ou même des problèmes de drainage [12].

b. Porosité

Comme mentionné précédemment, l'augmentation de la surface de contact entraîne une meilleure transmission et, par conséquent, de meilleures performances ; de même, les substances ayant une surface particulière ont des structures très poreuses ou spongieuses. Selon leur taille, les pores sont divisés en trois catégories : micro, nano et macro-pores.

Les micropores sont définis comme des pores d'un diamètre inférieur à 2 nm, les macro-pores comme ayant un diamètre entre 2 nm et 50 nm, et les macro-pores comme ayant plus de 50 nm. Le type de porosité joue un rôle important lors de l'extraction ; en conséquence, il a un impact significatif sur l'exploitation.

c. Humidité

La plupart des matériaux végétaux sont séchés pour être stockés et faciliter le conditionnement. L'excès d'humidité d'un solide a le potentiel de détériorer le matériau végétal tout en modifiant les caractéristiques du solvant d'extraction. En fait, la diffusivité du solide et la force de tension de l'eau sont inversement proportionnelles lorsque l'on utilise des solvants hydrophobes [11].

d. La nature du solvant

Pour extraire un produit utile d'un mélange, on utilise un solvant qui forme une solution homogène avec les autres composés. Le choix du solvant dépend de la nature des composés à dissoudre, de ses propriétés physiques (viscosité, densité, point d'ébullition, chaleur spécifique), et surtout de ses caractéristiques économiques et de son coût. Les solvants sélectionnés sont généralement peu visqueux, ont une forte capacité de dissolution et une température moyenne d'ébullition. Il est également préférable qu'ils soient non inflammables, non explosifs et non toxiques [12].

e. Température

Alors que l'augmentation de la température favorise la solubilité et la diffusivité d'une solution et réduit la viscosité, elle réduit également la sélectivité du produit, ce qui entraîne l'extraction d'autres composés inutiles.

De plus, cette augmentation de la température entraîne le risque d'endommager les solutions thermosensibles dans la phase solide. Elle est également limitée par la sécurité de l'installation [13].

f. Agitation

Pour maximiser le rendement d'une extraction, il est important de s'assurer que la solution est homogène en utilisant un agitateur. Une bonne agitation favorise une solubilisation rapide et une diffusion uniforme, ce qui est crucial pour un transfert efficace à l'interface solide-solvant. Par conséquent, l'agitation joue un rôle crucial dans le processus d'extraction [12].

I.5. Principaux classes des composés phénoliques

Les molécules de polyphénols très diverses sont composées d'un ou de plusieurs cycles de benzène portant une ou plusieurs fonctions hydroxyles. Ils peuvent être regroupés en différentes classes en fonction de la complexité du squelette de base. (Noyau C₆), modification de ce squelette (oxydation, hydroxylation, etc.), et enfin en fonction des molécules avec lesquelles ils sont associés (glucides, lipides, protéines, d'autre métabolites).

Les deux principaux groupes d'acides hydroxy cinnamiques et de flavonoïdes, qui comprennent les formes les plus basiques, sont représentés par plusieurs constituants. La plupart des formes complexes proviennent de la condensation de certaines formes simples, qui comprennent, entre autres, les tanins et les lignines [14].

Tableau I.1 Principaux classes des composés phénoliques [13].

Squelette carboné	Classe	Exemple	Origine(exemple)
C ₆	Phénols simples	Catéchol	
C ₆ -C ₁	Acides Hydroxybenzoïques	P-hydroxybenzoïque	Epices, fraise

C_6-C_3	Acidescinna Hydroxy miques	Acidefér Caféique, ulique	Pomme De Terre,
	Coumarines	Scopolétine	Citrus
C_6-C_4	Naphtoquinones	Juglone	Noix
$C_6-C_1-C_6$	Xanthonnes	Mangiferine	
$C_6-C_2-C_6$	Stilbènes	Resvératrol	Vigne
$C_6-C_3-C_6$	Flavonoïdes *Flavonols *Anthocyanes *Flavanols *Flavanones	Kaempférol, QuercétineCyanidine, pélargonidine Catéchine, épicatéchine Naringénine	Fruit,légumes,fleurs, FruitsrougesPomme, RaisinCitrus
	Isoflavonoïdes	Daidzéine	Soja,pois
$(C_6-C_3)_2$	Lignanes	Pinorésinol	Pin
$(C_6-C_3-C_6)_2$	Biflavonoïdes	Amentoflavone	
$(C_6-C_3)_n$	Lignines		Bois,noyauxdesfruits
$(C_6-C_3-C_6)_n$	Tanins condensés		Raisinrouge, kaki

I.5.1. Les phénols

Dans la nature, les phénols simples (C_6) tels que le catéchol et le phloroglucinol sont rares [14].

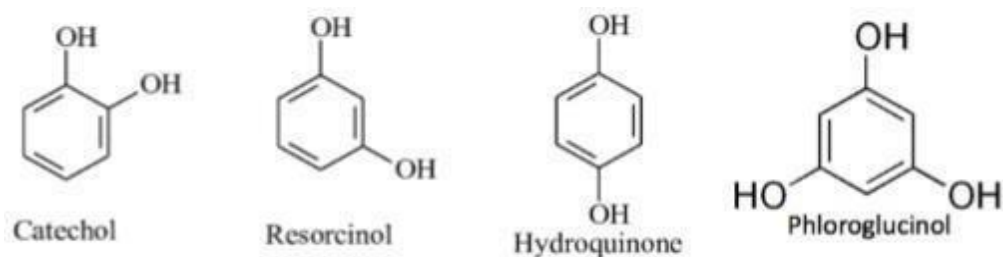


Figure I.5. Structure et nomenclature du phénol [15].

I.5.2. Les acides phénoliques

Ces substances organiques sont les formes les plus simples des composés phénoliques. Ils ont au moins une fonction hydroxyle et une fonction carboxyle. Il s'agit de dérivés hydroxylés de l'acide benzoïque (C6-C1) ou de l'acide cinnamique (C6-C3) [14].

1. Acides phénols dérivés de l'acide benzoïque

Acides hydroxybenzoïques (C6-C1) : largement distribués dans tout le royaume végétal, soit sous leur forme libre, soit lorsqu'ils sont combinés avec d'autres substances pour produire des esters ou des hydrides. Les deux acides les plus courants sont l'acide salicylique et l'acide gallique, qui sont tous deux dérivés de l'acide benzoïque. Ils sont fréquemment trouvés dans les angiospermes et les gymnospermes sous la forme d'esters d'ester glycosylé ou de méthyl. Ils sont libérés lors de l'hydrolyse alcaline de certaines molécules, y compris la lignine et certains tanins [16].

Exemples

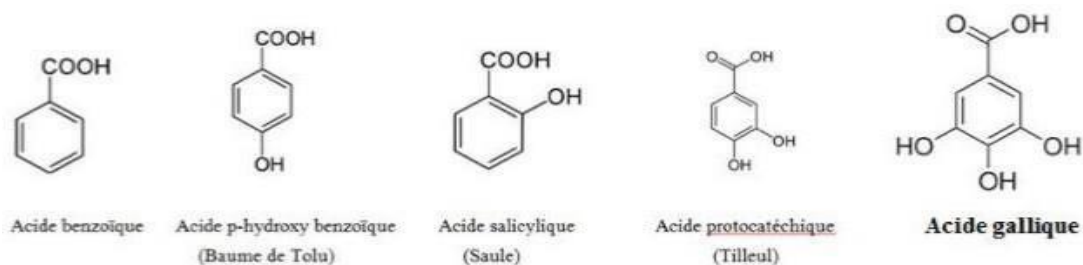


Figure I.6. Quelques acides phénols dérivés de l'acide benzoïque [17].

2. Acides phénols dérivés de l'acide cinnamique

Acides Hydrocinnamiques (phénolpropanoïdes) (C6-C3): Ils sont très largement répandus dans le règne végétal et sont majoritairement estérifiés. Une classe très importante dérivée de l'acide cinnamique. La réactivité de ces acides est liée au degré d'hydroxylation du cycle benzénique et aux modifications aléatoires par des réactions secondaires. Les plus courants sont l'acide caféique et l'acide férulique [16].

Exemples:

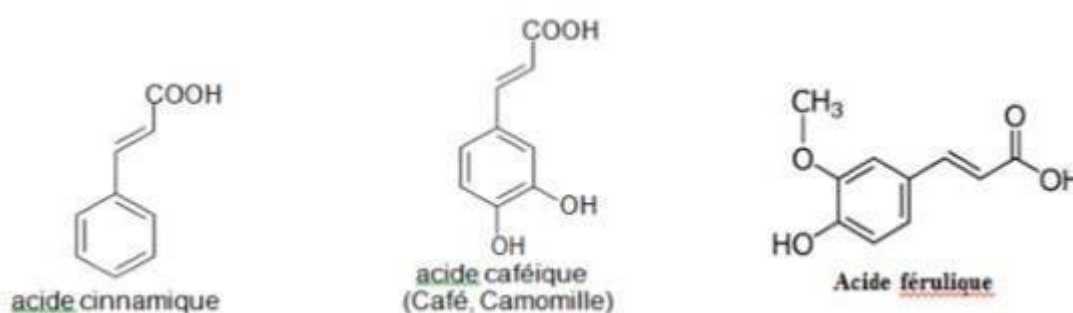


Figure I.7. Quelques acides phénols dérivés de l'acide cinnamique [17].

3. Coumarines (C6-C3)

Ce sont des composés aromatiques organiques avec une saveur d'ambre qui apparaissent dans les plantes sous la forme de cristaux blancs ou jaunes à différents niveaux d'organes. Les coumarines sont des composés résultant de la cyclisation du résidu C3 dans les dérivés de la cannelle. Ils sont souvent produits en réponse à des attaques pathogènes. De nombreuses coumarines ont des propriétés bactériostatiques ; en conséquence, ces composés agissent comme des phytoalexines dans une variété de plantes (telles que la scopolétole, qui s'accumule dans le tabac pendant les réactions d'hypersensibilité). La coumarine est un composé aromatique (in the olfactory sense). Elle est présente dans certains grains sous forme de glyco-conjugation. Ex : (la flouve odorante), Cependant, c'est lorsque les tissus sont brûlés par la coupe que les glycosidases libèrent la coumarine, qui est la source de l'odeur brûlée. De nombreux parfums incluent la coumarine dans leurs formules [14].

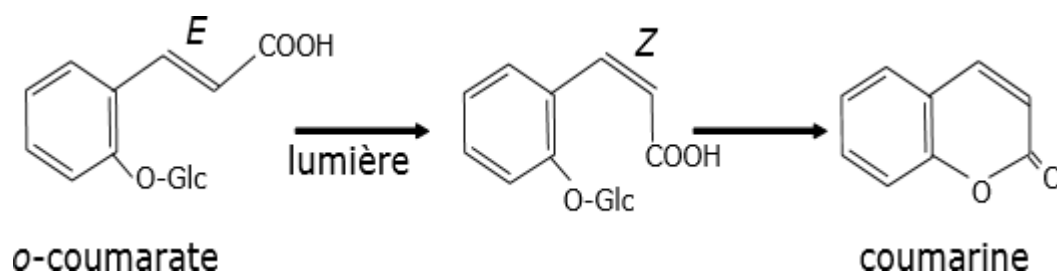


Figure I.8. La formation de la coumarine [14].

I.6. Les propriétés des composés phénoliques [18]

I.6.1. Propriété physico-chimique, extraction et caractérisation

1. La solubilité :

- Les phénols libres sont solubles dans les solvants organiques polaires tels que l'alcool, l'acétone et l'éthanol, ainsi que dans les solutions d'hydroxyde de sodium et de carbonate de soude ;
- Les hétérosides peuvent se dissoudre dans l'eau.

2. Les phénols sont des composés instables

- Oxydation, en particulier dans des environnements alcalins ;
- Oxydation de l'iode induite par les UV.

3. L'extraction

- Ils sont extraits à l'aide d'alcool ou de solutions hydroalcooliques légèrement acides.

4. La caractérisation

- Elle est faite de phénols naturels (FeCl₃, sulfurique Acid, etc.) ;
- Utiliser l'approche chromatographique (CCM- CPG- HPLC).

I.6.2. Propriétés pharmacologiques et emplois

Les composés phénoliques simples ont un potentiel thérapeutique très limité, tels que :

- Les propriétés antiseptiques des voies urinaires de l'arbutoside ;
- Les propriétés anti-inflammatoires d'acide salicylique ;
- Propriétés anti-bactériennes et anti-fongiques.

La plupart du temps, les médicaments sont utilisés soit dans leur état naturel, soit sous une forme galénique directe. (Poudre, extrait, or teinture) [18].

I.7. Applications des différents types d'extractions

Par solvant :

Cette méthode est utilisée dans une ampoule de décantation pour extraire les espèces chimiques souhaitées. Le solvant doit être choisi de sorte que les espèces chimiques souhaitées soient plus solubles dans le solvant que dans l'eau et que le solvant ne se mélange pas avec les espèces. Comme le solvant est vaporisable, il est facile de l'évaporer et de récupérer la substance chimique. Il y a deux méthodes d'extraction : 1. Extraction solide-liquide, 2. Extraction liquide-liquide

Par hydro distillation

Cette méthode permet d'extraire des espèces chimiques insolubles dans l'eau. Un courant de vapeurs composé à la fois de la vapeur d'eau et des huiles essentielles du produit est créé lors de l'éruption de l'eau et du mélange qu'elle contient.

Par distillation

Par distillation fractionnée, les espèces chimiques présentes dans un mélange liquide peuvent être séparées.

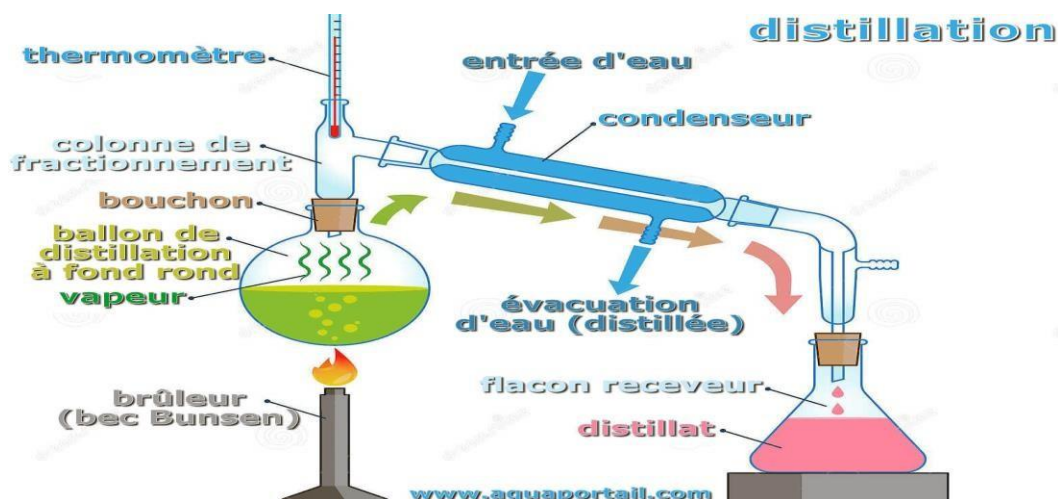


Figure I.9. Technique de la distillation [19].

Principe :

- Le mélange de distillation est placé dans un ballon au-dessus d'une colonne Vigreux ;
- Le mélange est chauffé à l'intérieur du ballon jusqu'à son éruption. Les différentes espèces chimiques peuvent ensuite être séparées à la suite des vapeurs de ces espèces qui s'accumulent dans la colonne de distillation ;
- La substance la plus volatile des produits chimiques se trouve en haut de la colonne de distillation. Les autres se condensent et atterrissent dans le ballon ;
- Les produits chimiques les plus volatils ont été condensés grâce au réfrigérateur. Le distillat est recueilli [20].

Par macération

Pour extraire les espèces qui sont solubles dans le solvant utilisé, une substance est chauffée ou refroidie avant d'être macérée. Ainsi, alors que la filtration (par gravitation ou, plus efficacement, par aspiration, selon Büchner) permet de séparer un solide d'un liquide, la décantation permet la séparation des liquides immiscibles [21].

Principe :

Le processus de macération implique de laisser une plante tremper dans un solvant froid pour extraire les composants solubles (aromatique compounds, active Principles).

- La macération peut être faite dans une solution alcoolique, avec de l'eau, ou avec l'huile.

Cette méthode préserve les espèces chimiques délicates car elle est réalisée dans le froid, mais elle n'est pas toujours aussi efficace que d'autres qui incluent le chauffage [22].

I.8. Profil phénolique du lin

Les composés phénoliques sont des composés végétaux non nutritifs d'origine naturelle, et ce sont les substances les plus abondantes et les plus largement distribuées dans le règne végétal.

I.8.1. Composés phénoliques

1. Acides phénoliques dans les graines de lin

Dans la graine de lin, les acides phénoliques sont présents en très faible quantité, ils sont constitués à 72 % d'acides hydroxycinnamiques (acide férulique : 48,8 %, acide sinapique : 17,2 %, acide p-coumarique : 3,9 %, acide cinnamique : 1,9 %) et 28 % acide hydroxybenzoïque (acide gallique : 9,1 %, acide syringique : 9,2 %, acide protocatéchique : 4,5 %, acide hydroxybenzoïque : 4,0 %, acide vanillique : 1,3 %) Les acides hydroxycinnamiques sont des précurseurs essentiels pour la synthèse des lignanes, de la lignine et des flavonoïdes [23].

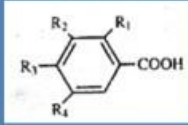
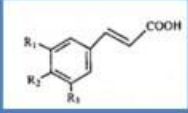
Acides Hydroxybenzoïques		Acides hydroxycinnamiques	
			
Composés	Structure	Composés	Structure
Acide p-hydroxybenzoïque	R1=R2=R4=H, R3=O	Acide p-coumarique	R1=R3=H, R2=O
Acide protocatéchique	R1=R4=H, R2=R3=OH	Acide caféique	R1=R2=OH, R3=H
Acide vanillique	R1=R4=H, R2=OCH3, R3=OH	Acide férulique	R1= OCH3, R2=OH, R3= H
Acide syringique	R1=H, R2=R4=OCH3, R3=O	Acide sinapique	R1=R3=OCH3, R2=OH
Acide gallique	R1=H, R2=R3=R4=O	Acide cinnamique	R1=R2=R3=H

Figure I.10. Structure des principaux acides phénoliques [23].

Abréviations : H : Hydrogène ; O : Oxygène ; OH : radical Hydroxy ; OCH3 : groupement Méthoxy.

Référence Bibliographique chapitre I

- [1] Bedon et Bruzza, [en ligne] “Une ressource omniprésente et immobile - Frise chronologique histoire des carrières”. Disponible : www.inrap.fr, consulter : 20 mars 2023.
- [2] S. Bendia, Techniques de séparation, Institut de Nutrition, de l’Alimentation et des Technologies Agro-alimentaires, Université Frère Mentouri Constantine 1, 2019-2020.
- [3] Spcl, [en ligne], “chimie et développement durable”, 2019. Disponible : www.spcl.ac-montpellier.fr, consulter : 20 mars 2023.
- [4] Technique de l’ingénieur, [en ligne], “méthodes d’extraction”, 2014. Disponible : www.technique-ingenieur.fr, consulter : 2 avril 2023.
- [5] Collectifs, [en ligne], “Le Manuel numérique max - Belin Education”. Disponible : www.manuelnumeriquemax.belin.education.com, consulter : 28 avril 2023.
- [6] L. Hortense, “modélisation de l’extraction des solution hydrosoluble de salviacoccinea (lamiacea)”, thèse de doctorat, université d’antananarivo 2018.
- [7] J. Fremeaux, “Extraction solide-liquide, technique de l’ingénieur”, traité Génie des procédés 1990.
- [8] N. Herzi, “Extraction et purification de substances naturelles, comparaison de l’extraction au CO₂ supercritique et des techniques conventionnelles”, thèse de doctorat Toulouse 2013.
- [9] B. BenAmor, “Maitrise de l’aptitude technologique de la matière végétale dans les opérations d’extraction de principes actifs; texturation par détente instantanée contrôlée”, thèse de doctorat Rochelle 2008.
- [10] R. Poirot, [en ligne], “Opération à étage unique (source : Tech. De l’ING., n o J2782)”, Disponible : www.researchgate.net/figure/Operation-a-etage-unique-source.com, Consulter le 05 mai 2023.
- [11] R. Poirot, “Maitrise de l’aptitude technologique de la matière végétale”, thèse de doctorat Institut de Polytechnique de Toulouse 2007.
- [12] L. Galvan, “Eco-procédé pour la récupération sélective d’antioxydants à partir d’Aronniamelanocapra et ses co-produits”, thèse de doctorat Lille1 2013.

- [13] L. Rakotondra et al, "Solid-liquid extraction of protopine from *Fumaria officinalis* L-Analysis determination, kinetic reaction and model building; Separation and purification technology" 2007.
- [14] Labbani, "Biochimie végétale ; Composés phénoliques", cours de niveau specialite université de constantine 2021-2022.
- [15] O. Alagha et all, [en ligne], "Structure and nomenclature for phenol and substitution patterns", Disponible : www.researchgate.net/figure/Structure-and-nomenclature-for-phenol-and-substitution-patterns-of-phenolic.com, Consulter : 05 mai 2023
- [16] J. Macheix, A. Fleuriet et C. Jay -Allemand, "les composés phénoliques des végétaux",2005.
- [17] Lugasi et all, [en ligne], "Quelles différences entre acides phénols, flavonoïdes – Agronomie", Disponible : www.agronomie.com, Consulter : 06 mai 2023.
- [18] Sahraoui, "laboratoire de pharmacognosie", Livre Numérique,1986.
- [19] L'aquariophilie, [en ligne], "Distillation : définition illustrée et explications", Disponible : www.aquaportail.com , Consulter : 28 avril 2023.
- [20] Collectifs, [En ligne], "Applications des techniques d'extraction, séparation et identification des matériaux". Disponible : www.Maxicours.com, consulter :14 avril 2023.
- [21] Collectifs, [en ligne], "comment obtient-on les huiles essentielles". Disponible : www.superprof.fr, consulter :15 avril 2023.
- [22] Dr Bouhekrit, "méthode d'extraction ; biotechnologie végétale", Université abs-el Hafid Boussouf, mila .Disponible: www.elearning.centre-univ-mila.dz, consulter :15 avril 2023.
- [23] Strack D et Mock H P, "Hydroxycinnamic acids and lignin's, Methods in Plant Biochemistr, enzymez of secondary metabolism", academy press London.
- [24] F. Muanda, "Identification de polyphénols, évaluation de leur activité antioxydante et étude de leurs propriétés biologiques", Ecole doctorale SESAMES, 2010.

CHAPITRE II :

Les biopolymères

II.1. Historique des biopolymères

L'histoire des polymères naturels commence vers 1830. Initialement, les chimistes ont converti chimiquement les polymères naturels en polymères artificiels.

Les matières premières disponibles au XIXe siècle étaient naturelles : cellulose, latex de caoutchouc, caséine bovine. La vulcanisation du caoutchouc d'hévéa a été réalisée par Good Year en 1839.

Nitration de la cellulose (1833) pour la dissoudre, puis ajout de camphre, plastifié en celluloïd ; les premiers films de nitrocellulose étaient utilisés en photographie.

Un traitement à l'anhydride acétique (1865) permet à Chardon d'obtenir la première rayonne en 1884 [1].

II.2. Définition des biopolymères

Les biopolymères sont des polymères issus uniquement d'organismes vivants ou synthétisés à partir de ressources renouvelables. Comme reprise par l'Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie (ADEME).

La définition de biopolymère fait référence à un polymère de la famille des bioproduits, le terme bio indiquant l'utilisation de ressources biologiques renouvelables plutôt qu'à la biotechnologie.

Les produits biologiques sont des produits non alimentaires dérivés de la biomasse (plantes, algues, cultures, arbres, déchets biologiques provenant de la production ménager, alimentaire et animale) [2].

II.3. Classification des biopolymères

Le suffixe "bio" peut faire référence à différents termes et semer la confusion dans l'esprit des gens. Quand on parle de « biopolymères », parle-t-on de « biodégradabilité », de « biofragmentation », de « biocompostabilité », d'agriculture biologique, de « biosourcing » ?

Selon la méthode de production, les biopolymères sont divisés en trois catégories.

- a) les polymères directement issus de la biomasse ;

b) les polymères synthétisés par des micro-organismes ou des bactéries génétiquement modifiées ;

c) Polymères produits par synthèse chimique à partir de monomères naturels [3].

II.3.1. Biopolymères issus de la biomasse

Cette catégorie comprend les polysaccharides (amidon, lignine, cellulose, etc.), les protéines (sources animales comme le collagène et la caséine, sources végétales comme le gluten) et les résines naturelles. Les biopolymères dérivés de la biomasse sont naturellement présents dans l'environnement [3].

II.3.2. Biopolymères de synthèse bactérienne

Ces polymères sont issus de la fermentation bactérienne (biotechnologie). Il s'agit de la production sur place de polymères qui s'accumulent dans le cytoplasme de certaines bactéries soumises à des conditions de fermentation. Les matières premières de fermentation ciblées sont principalement le sucre et l'amidon. Les plus connus de ces polymères sont le PHB (polyhydroxybutyrate), le PHV (polyhydroxyvalérate) et le PHBV (poly-3-hydroxybutyrate-3-hydroxyvalérate). Certains les appellent semi-biosynthétiques. Ces polymères peuvent également être synthétisés dans les plantes par recombinaison génétique. Ils sont appelés bioplastiques [4].

II.3.3. Biopolymères obtenus par synthèse chimique

Ils sont obtenus par synthèse chimique à partir de monomères naturels renouvelables.

Ces polymères sont parfois considérés comme des biopolymères. Ils sont tous obtenus par fermentation. Ils se caractérisent par la présence de groupes carboxylates d'ester dans le monomère. Ils sont synthétisés par des réactions de polycondensation entre diacides et diols ou par polymérisation avec ouverture de cycle du cycle lactone ou anhydride carboxylique. Cela inclut la classe des poly- α -hydroxyacides de polymères. Polyhydroxyalcanoates et poly(alkylènedicarboxylates).

Les biopolymères peuvent être mélangés ensemble (copolymères) pour améliorer les propriétés physiques et mécaniques. C'est le cas par exemple du produit *RESOMER* commercialisé par Boehringer Ingelheim qui est un copolymère de lactide dimère (dérivé du PLA) et de glycolide (dérivé de l'acide glycolique) [4].

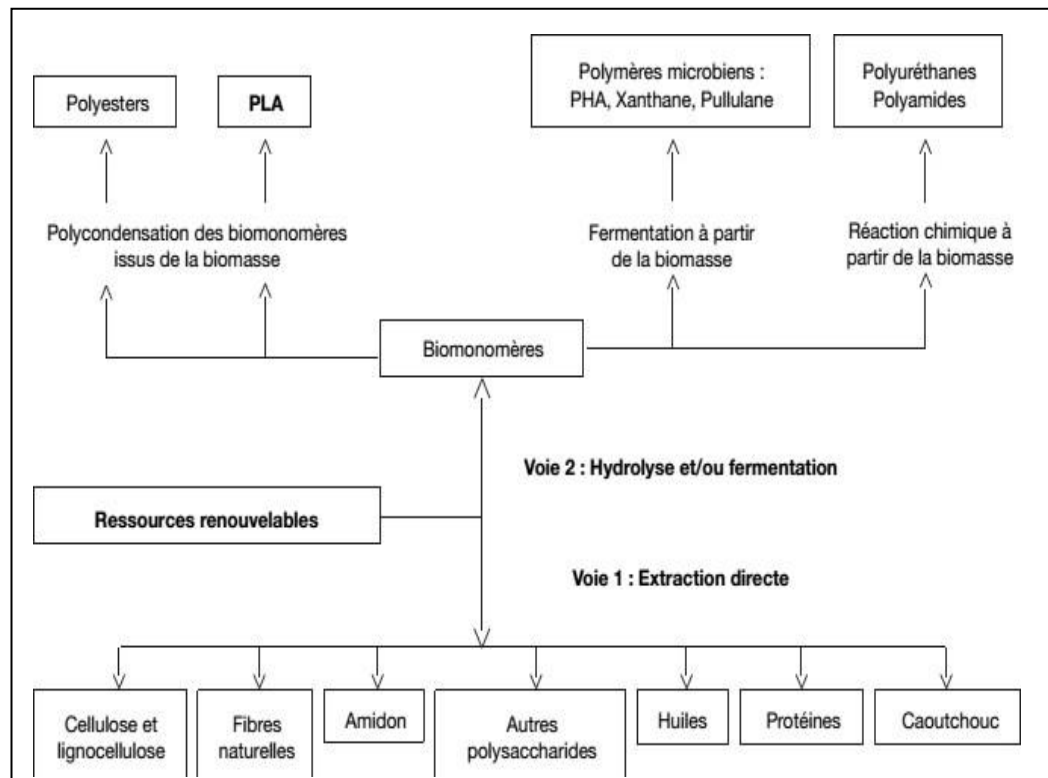


Figure II.1. Les voies d'obtention des biopolymères végétaux [5].

Le plus connu est le PLA (acide polylactique), qui est issu de la polymérisation de molécules d'acide lactique. Les monomères nécessaires à la synthèse du PLA (hors acide lactique) sont obtenus à partir de matières premières renouvelables par fermentation bactérienne.

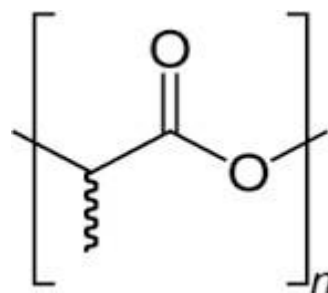


Figure II.2. L'acide polylactique (PLA) [6].

- **Synthèse du PLA en laboratoire :**

Le PLA est un polyester qui peut être synthétisé de deux manières différentes. La première consiste en la polycondensation de l'acide lactique Et la seconde consiste en

une polymérisation par ouverture de cycle du lactide à l'aide d'un catalyseur approprié (sel d'étain). Ces deux voies de synthèse sont résumées dans la figure II.3 [6].

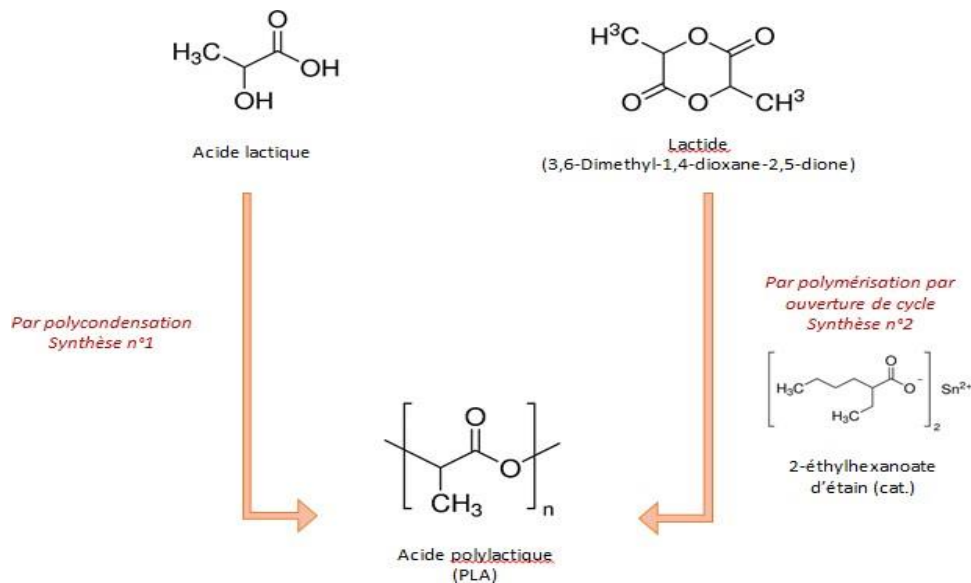


Figure II.3. Schéma représentant les deux voies de synthèse de l'acide polylactique [6].

II.4. Propriétés des biopolymères

Selon leur structure chimique, les biopolymères possèdent des propriétés uniques et intéressantes qui leur permettent de concurrencer les polymères conventionnels dérivés du pétrole. Parmi ces propriétés, on cite [7] :

II.4.1. La biodégradabilité

La biodégradabilité est la propriété la plus importante qui caractérise l'impact environnemental des produits biologiques. Qui concerne l'étape de fin de vie d'un matériau et se définit par la capacité d'un matériau à être dégradé biologiquement. La biodégradation est le processus naturel de décomposition de la matière organique. Cela est dû à la présence de liaisons facilement clivables, telles que les liaisons ester et amide, formant des molécules plus simples et des fragments plus gros. Il y a quatre facteurs impliqués dans cela :

En particulier, la dégradation biologique est impossible sans micro-organismes, humidité, oxygène et température.

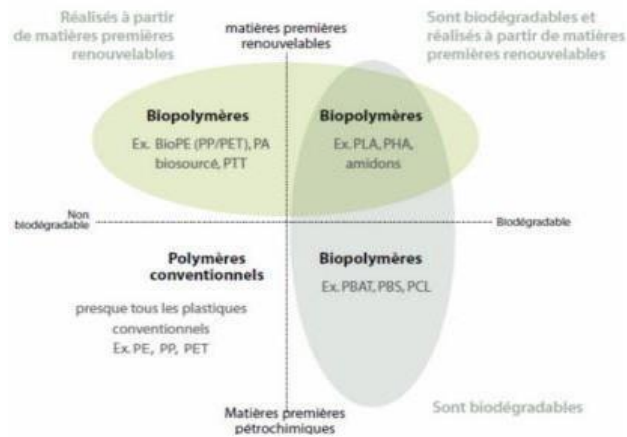


Figure II.2. Sources et biodégradabilité de certains polymères [8].

II.4.2. Bio compatibilité et biorésorbable

Un matériau biocompatible est un matériau qui peut répondre de manière appropriée et assurer une fonction sans effets indésirables sur l'environnement biologique dans lequel il est destiné à fonctionner. Les polymères biosourcés sont de plus en plus utilisés dans ces domaines très spécifiques en raison de leur biocompatibilité [9].

La biorésorbable, capacité à être naturellement dégradée par le corps humain, est une propriété recherchée pour les applications médicales. Les polymères biosourcés ont cette capacité en étant dégradés par hydrolyse enzymatique [10].

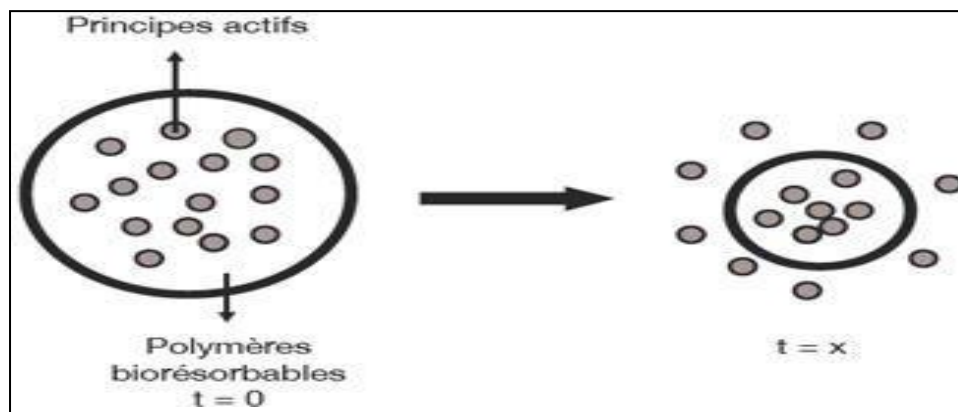


Figure II.3. Applications de biopolymères libération contrôlée des principes actifs [5].

II.4.3. Propriété de perméabilité aux gaz

L'utilisation de polymères biosourcés dans les emballages alimentaires nécessite des matériaux aux propriétés barrières aux gaz contrôlées (principalement l'eau et l'oxygène) pour remplacer les emballages en verre et en métal à très haute capacité de barrière. Ce type d'emballage est très demandé dans divers domaines tels que le médical et l'optoélectronique, en plus de l'alimentation. La plupart des polymères biosourcés (amidon, cellulose et protéines) sont hydrophiles et ont des propriétés naturelles de perméabilité à la vapeur d'eau. La présence de fonctions hydroxyles ou amines polaires contribue à la formation de liaisons hydrogène.

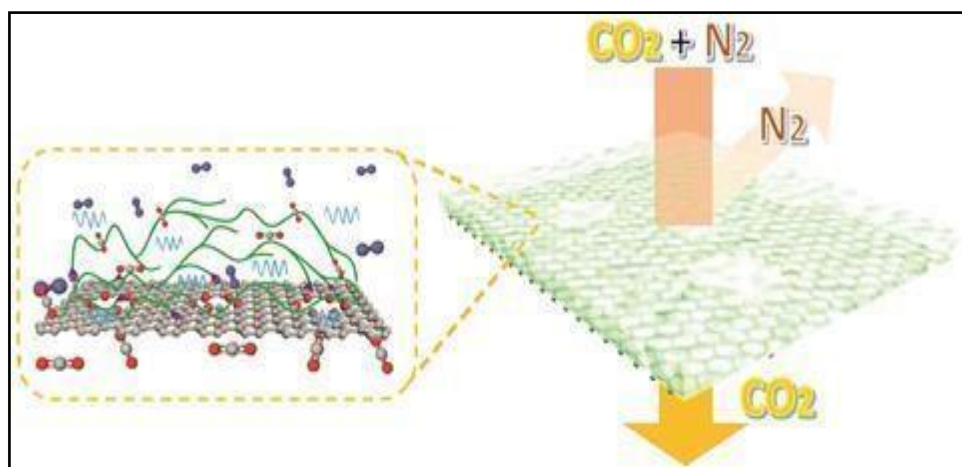


Figure II.4. Polymère poreux perméable aux gaz [9].

II.4.4. Compostabilité

Le compostage est la mise en œuvre maîtrisée et optimisée de processus naturel biodégradables. De plus, par définition, les matériaux biodégradables sont toujours compostables. Les solutions de compostage offrent l'avantage d'une meilleure maîtrise du processus en agissant sur le volume d'air, le taux d'humidité et la température. L'optimisation du système peut réduire le temps de compostage de 6 mois à seulement 45 jours. Ainsi, selon les normes ASTM, les matières compostables doivent être biodégradables, entraînant la formation de compost [11].



Figure II.5. Photo d'un bioplastique compostable [11].

II.4.5. Propriétés chimiques

La présence de fonctions chimiques dans une molécule lui confère des propriétés particulières et la capacité de réagir avec d'autres molécules. Leur réactivité provient de la présence de fonctions alcool, acide, amine ou aldéhyde réagissant facilement grâce à des sites nucléophiles et électrophiles. La présence de certaines insaturations et groupes hydroxyles dans les chaînes alkyles des triglycérides conduit à une fonctionnalisation des triglycérides pour former des polyuréthanes, des polyamides ou des polyesters. On peut modifier les propriétés physiques et mécaniques des polymères et leurs utilisations [7].

Tableau II.1. Propriétés spécifiques des polymères biosourcé et les applications entendues [7].

Biopolymères	Propriétés particulières	Application ciblées
Polymère à base d'amidon	Anti statique, toucher naturel anti condensation	Emballages et sacs
Polymère à base cellulose	Transparences, antistatiques	Emballages

Polymère à base de protéine	Comestibles, grandes diversités Himniques des acides aminé perméabilité aux gaz	Galénique, emballage salimentaires
Polymère à base de l'huile	siccative	Peinture, vernis
Polymère de synthèse à base d'acide lactique	Anti-condensation, brillances, anti-bactériens	Emballages, textiles
Polyesters bactériens (polyhydroxyalca-noates)	Propriétés piézoélectriques, anti oxydants, insolubilité dans l'eau.	Médical, matériau ostéo synthétique Emballage rigide
caoutchouc	Elastomère	Vulcanisation

II.5. Application des biopolymères [12]

II.5.1. Applications médicales

L'utilisation des biomatériaux dans ce domaine nécessite une très bonne maîtrise des techniques thérapeutiques (Tableau II.2). Par conséquent, le choix d'utiliser des matériaux biosourcés dans un corps vivant nécessite une connaissance approfondie de la relation contrôlée entre les propriétés mécaniques et le temps de dégradation. Ces polymères biosourcés sont utilisés comme sutures chirurgicales, greffes vasculaires, peau artificielle et systèmes de libération contrôlée de médicaments.



Figure II.6. Applications des polymères biosourcés dans le domaine médical [12].

Tableau II.2: Les applications médicales des polymères biosourcé [12].

Biopolymères	Application médicale
Polyhydroxyalcanoates (PHA)	Fil de suture, galénique, implant vasculaire, vêtement et accessoires médicaux, ostéo synthèse
Polyglycolides (PGA)	Fil de suture, clip, agrafe et adhésif
Polyglactine (PLA-PGA) Polydioxanone	Fixation orthopédique, attache, viset broche, ligament et tendon artificiels, matrice de régénération et tissu, galénique
Cellulose	Fil de suture, fixation orthopédique, vis et broche, ligament, tendon et vaisseau artificiel
Alginates	En capsulation de médicaments, membrane d'hémodialyse
Polyspartates	Encapsulation de médicaments, fil de suture, peau artificielle
Poly-lysine	En capsulation des médicaments, bio senseur, bactéricides

II.5.2. Application dans l'emballage

L'utilisation continue de plastiques conventionnels dans les emballages crée des problèmes de gestion et d'élimination des déchets. La biocompatibilité, la biodégradabilité et la recyclabilité permettent aux matériaux polymères issus de sources biologiques d'accaparer une grande partie de ce secteur toujours en expansion ; comme l'emballage alimentaire, encapsulation industrielle et médicale. Leur transparence et leur résistance aux contraintes mécaniques favorisent également l'utilisation de matériaux polymères biosourcés dans certaines industries.



Figure II.7. L'emballage alimentaire et l'encapsulation médicale [13].

Les applications des polymères biosourcés dans les emballages sont résumées dans le tableau 2 ci-dessous :

Tableau II.3. Les applications des polymères biosourcés dans l'emballage [12].

Polymère	Applications
Amidon	Emballages films alimentaires et produit d'hygiène, sacs de pomme de terre, Couverts je tables, emballages de calage plateaux de légumes, Filets
Cellulose	Emballages films alimentaires, emballages films divers
Poly lactide (PLA)	Raviers et pots, bouteilles d'eau et de lait, gobelets jetables , divers emballage alimentaires, fenêtres transparentes D'emballage de pain, emballage film divers, blisters, etc.
Polyhydroxyalcanoates	Emballages cosmétiques, emballages films, raviers et couverts Jetables

II.5.3. Applications agricoles

Dans le domaine de l'agriculture, il est important de connaître les aspects économiques et écologiques. Les polymères biosourcés utilisés doivent répondre à certains critères tels que la biodégradabilité et la durabilité. Parmi ces applications, on

trouve les feuilles de plastique utilisées par les producteurs pour favoriser la croissance des plantes, qui peuvent être photo dégradée sur le terrain pour éviter le coût du ramassage. Ces films servent :

- Préserver l'humidité ;
- Réduisez les mauvaises herbes ;
- Augmenter la température du sol.

Le but est d'améliorer la croissance des plantes. Les polymères biosourcés sont également utilisés dans les nouvelles techniques de libération contrôlée des engrais [10]. Pour contrôler le taux de libération chimique, la durée d'utilisation, la mobilité et la puissance du produit, etc. Une autre application polyvalente est le conditionnement de sols, la protection de graines et la protection de plants [14].



Figure II.8. Les films plastiques qui sont utilisés par les cultivateurs [14].

II.6. Les avantages et les inconvénients des biopolymères [14]

II.6.1. Principaux avantages des biopolymères

- Neutralité du cycle CO₂ ;
- Le compostage facilite la gestion des déchets ;
- Large gamme de biopolymères disponibles ;
- Utilisation généreuse de matières premières renouvelables ;
- Déformable par les procédés conventionnels (extrusion, soufflage, injection, thermoformage) ;
- Haute valeur ajoutée.

II.6.2. Inconvénients des biopolymères

- Les propriétés physiques peuvent être limitées ;
- Ambiguïté normative et juridique sur la notion de biodégradabilité (secteur des polymères peu structurant à l'international) ;
- Absence de compostage industriel des déchets de biopolymères ;
- Le plus gros inconvénient de ces biopolymères est leur coût élevé d'environ 7,5 €/kg [15].

Référence Bibliographique chapitre II

- [1] M. Loubry, [en ligne] “PlasticsEurope : la production de matières plastiques en France et en Europe,” 2012. Disponible : www.plasticseurope.fr, consulté : 22 mars 2023.
- [2] H. Bewa, “Étude d’une méthodologie simplifiée pour la réalisation des ACV des bioproduits : cadre méthodologique pour l’évaluation environnementale des bioproduits, ADEME Éditions p 32”, livre, France 2009.
- [3] J. Charlotte, “Vieillesse des Biopolymère : étude structurale et fonctionnelle Biopolymers aging : structural and functional study”, Thèse de doctorat, Université de Lorraine, France 2013.
- [4] K. P. Pramoda, T. Liu, Z. Liu, C. He, and H.-J. Sue, “Thermal degradation behavior of polyamide 6/clay nanocomposites,” *Polymer Degradation and Stability*, 81, 1, 47–56, 2003.
- [5] H. Nadia Rabetafika, M. Paquot, et P. Dubois, [En ligne]. “ Les polymères issus du végétal : matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique”, *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.*, janv. 2006. Disponible sur:www.popups.uliege.be/1780-4507/index.php?id=1035 ,Consulté le: 28 avril 2023.
- [6] C. Bert, [en ligne]. “La synthèse du PLA :Ramène tes sciences !”17 juillet 2017.Disponible : www.ramenetessciences.wordpress.com.,consulté le 20 mai 2023.
- [7] P. Feuilleley, G. César, L. Benguigui, Y. Grohens, I. Pillin, H. Bewa, S. Lefaux, and M. Jamal, “Degradation of Polyethylene Designed for Agricultural Purposes,” *J Polym Environ*, 13, 4, 349–355, 2005.
- [8] P. Prevent, [en ligne]. “la biodégradabilité : source de biodégradabilité ”2012.Disponible : www.lemballageecologique.com , consulté : 18 Mars 2023.
- [9] S. Bonhomme, A. Cuer, A.-M. Delort, J. Lemaire, M. Sancelme, and G. Scott, “Environmental biodegradation of polyethylene,” *Polymer Degradation and Stability*, 81, 3, 441–452, 2003
- [10] K. S. Anderson, K. M. Schreck, and M. A. Hillmyer, “Toughening Polylactide,” *Polymer Reviews*, 48, 1, 85–108, 2008.
- [11] Kal et AL, [en ligne] “Biodegradable Products Institute (BPI):The

Compostable Label’’.2012.Disponible :www.bpiworld.org/BPIPUBLIC/Program.html, consulté le 5 avril 2023.

[12] I. Jakubowicz, N. Yarahmadi, and V. Arthurson, “Kinetics of abiotic and biotic degradability of low-density polyethylene containing prodegradant additives and its effect on the growth of microbial communities,” *Polymer Degradation and Stability*, 96, 5, 919–928, 2011.[13] C. P. Futura, [en ligne].“Les emballages alimentaires : pratiques mais toxiques ?”.Disponible : www.futura-sciences.com/sante/dossiers/medecine-aliments-source-produits-dangereux-1227/page/13/ ,consulté le 28 mars2023.

[14] J. Lunt, “Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers,” *Polymer Degradation and Stability*, 59, 1–3, 145–152, 1998.

[15] J. Lunt and A. L. Shafer, “Polylactic Acid Polymers from Com. Applications in the Textiles Industry,” *Journal of Industrial Textiles*, 29, 3, 191–205, 2000.

CHAPITRE III :
Matériels et techniques
Expérimentales

III.1. Introduction

Nous présentons dans cette partie le dispositif expérimental utilisé afin d'élaborer une extraction des polyphénols à partir de la graine du lin, la synthèse des polymères par une polycondensation, la fabrication des films et les différents moyens de caractérisation utilisés avec un rappel théorique pour chacun d'eux.

III.2. Matériel utilisé

a. Appareillage :

Les appareils utilisés sont les suivants :

- Balances analytiques à affichage digitale.
- Etuve
- Agitateurs variés à barreau magnétique chauffant et non chauffant vortex
- Rotavape
- Ampoule à décanter
- La haute

b. Petit matériel :

- Verrerie de diverses dimensions (Erlen Mayer, fioles jaugées, éprouvettes, entonnoirs, biote, bécher, cristalliseur)
- Spatule
- Tamis
- Broyeur
- Papier filtre
- Ballon rodé et tricol rodé
- Pompe de filtration sous vide

III.3. Opérations de prétraitement de la matière végétal

L'extraction solide-liquide est précédée généralement par une ou plusieurs opérations de

préparations ou de prétraitement de la matière végétale. Les opérations de prétraitement peuvent, suivant les cas, comprendre plusieurs étapes qui vont du nettoyage au séchage et broyage.

III.3.1. Broyage

Après avoir été achetées, les fibres végétales ont été amenées au laboratoire où elles ont été écrasées et séparées en une fine poudre à l'aide d'un broyeur à hélice, de type « moulin à café électrique » afin d'augmenter la surface d'échange entre le solide et le solvant d'extraction et de faciliter l'extraction de l'intérieur des graines de lin. La poudre est réduite est conservée au réfrigérateur à une température base jusqu'à son utilisation.



Figure III.1 Broyage de graine du lin

III.3.2. Extraction des composés phénoliques

L'extraction a été réalisée par une seule méthode qui s'appuie sur l'extraction par macération dans l'éthanol aqueux (extraction solide/ liquide).

Dans un bécher 50 grammes de la matière végétale ont été ajoutés petit à petit au mélange eau/éthanol avec un rapport volumique de (30%-/70%). Le mélange subit une agitation magnétique pendant 24h à température ambiante et est couvert avec du papier paraffiné pour éviter le contact avec le milieu extérieur.

La solution aqueuse de l'extrait brut obtenue reste en repos pendant 15 min puis est passée par une filtration sous vide.

Par la suite on a conservé le filtrat obtenu dans des fioles jaugées avec bouchon dans un milieu

froid jusqu'au séchage.

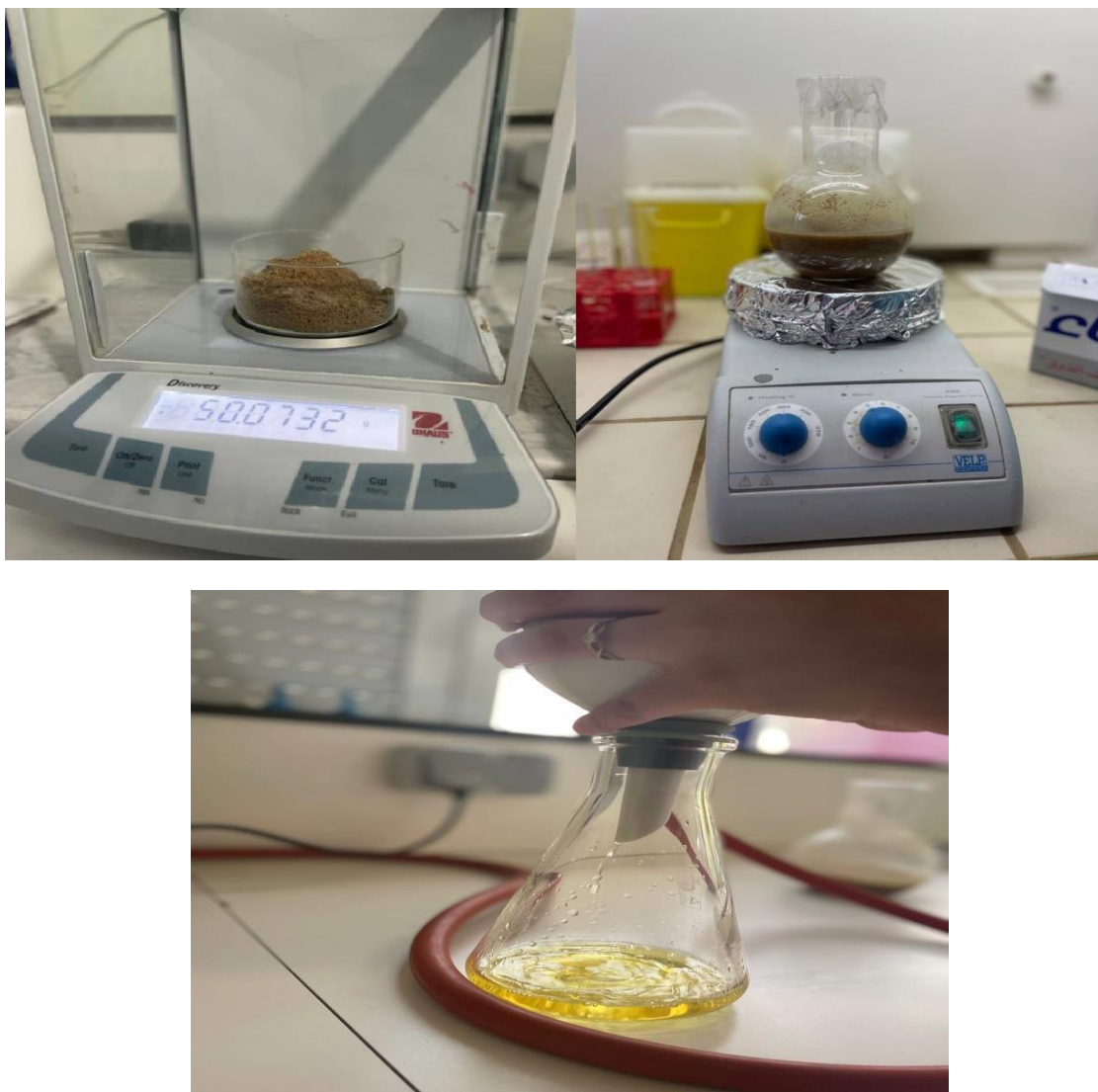


Figure III.2. Etape d'extraction des PPT

III.3.3. Méthode de séparation

Le mélange obtenu après la filtration sous vide sera passé par une décantation (liquide/liquide) afin de séparer les constituants apolaires du filtrat brut par un solvant hydrocarbure apolaire qui est l'hexane.

On ajoute du l'hexane au filtrat brut obtenu avec un rapport volumique de(v/v), puis on Agitependant 2 min en suite laisser le mélange reposer dans l'ampoule à décanter pendant 1h pour assurer la séparation de mélange en deux phase. Le liquide dans la densité la plus haute se place au-dessous du liquide de basse densité.



Figure III.3 Décantation du mélange hexane/filtrat

III.3.4. Méthode de séchage

La fraction liquide récupérée est ensuite concentrée à l'aide d'un Rotavape, à une température de 75°C afin de distiller rapidement des solvants. Après mise dans l'étuve à 45°C pendant 48h pour éliminer toutes les traces des solvants.



Figure.III.4. Distillation du solvant par Rotavape

III.3.5. Stockage

Après l'étape de la distillation de solvant par le Rotavape et le séchage de distillat dans l'étuve, l'extrait est récupéré et conservé dans une boîte a pétri en verre couvert, pour éviter l'oxydation des Polyphénol totaux avec l'oxygène de l'air, et laisser dans un milieu froid jusqu'à l'utilisation.

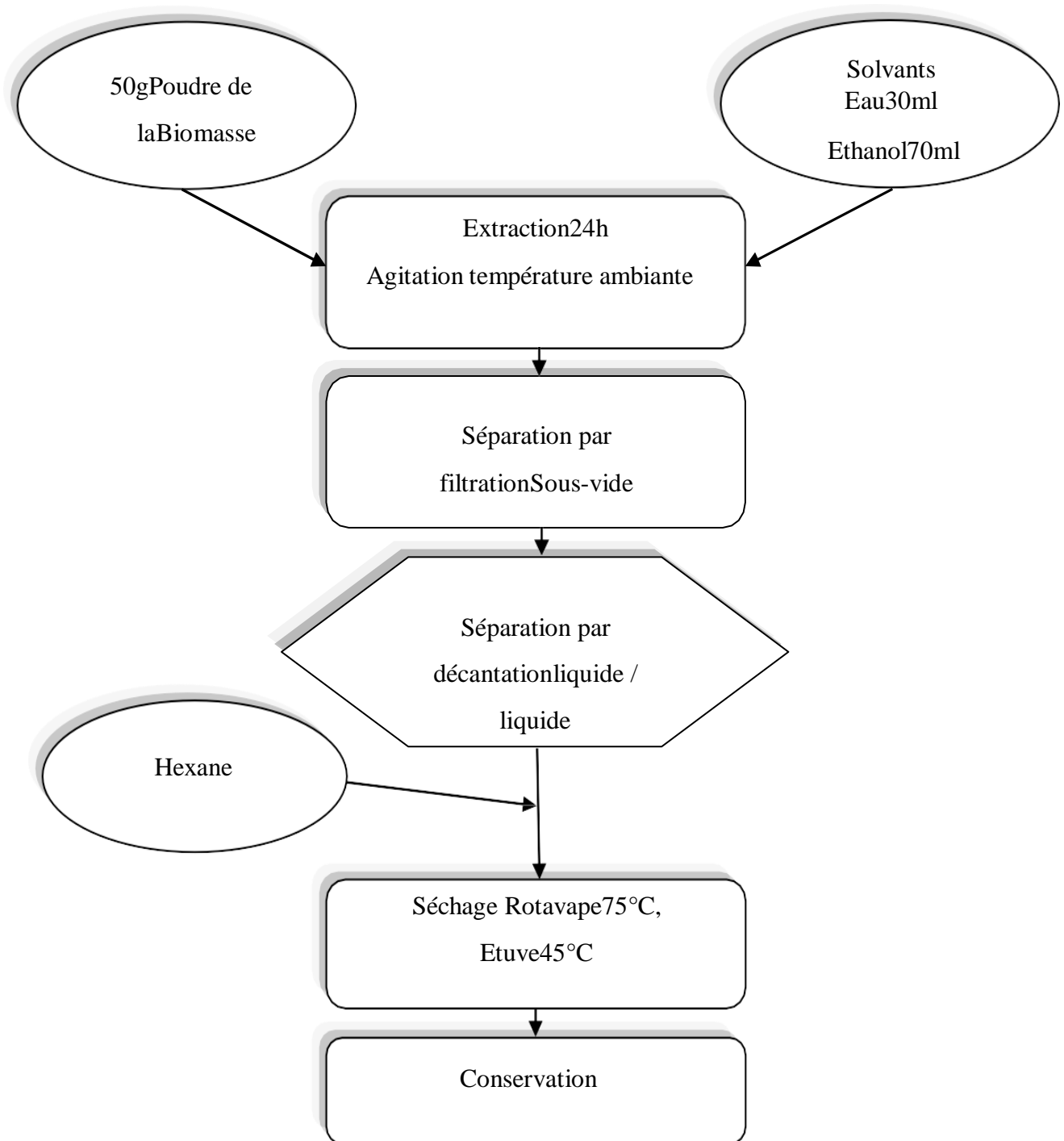


Figure III.5 : Organigramme des étapes de la méthode de l'extraction (solide-liquide)

III.4. Synthèse de biopolymères

Deux processus de polymérisation sont utilisés pour la synthèse des biopolymères (Polymérisation radicalaire et polymérisation par condensation), dans ce travail on va utiliser la polycondensation.

Les produits utilisés dans ce contexte sont les suivants :

L'extrait des polyphénols :

Le monomère utilisé dans la réaction de la polymérisation est l'extrait des polyphénols issu de la biomasse de la graine du lin par la méthode de l'extraction organosolvonique.

Acide sulfurique :

Appelé jadis huile de vitriol ou vitriol fumant, est un composé chimique de formule H_2SO_4 . C'est un acide minéral dont la force est seulement dépassée par quelques super acides. Il est miscible à l'eau en toutes proportions, où il se dissocie en libérant des cations hydroniums.

Masse molaire : 98.079 g/mol

Masse volumique : 1.83 g/m³

Acide éthanoïque :

Est un acide carboxylique avec une chaîne carbonée théorique en C2 analogue à l'éthane, de masse molaire 60g/mol et de formule chimique brute $C_2H_4O_2$.

Point d'ébullition : 118°C

Point de fusion : 16.6°C

L'anhydride acétique :

L'anhydride acétique est un liquide inflammable (point d'éclair en coupelle fermée : 49,4°C) dont les vapeurs peuvent former des mélanges explosifs avec l'air.

Densité : 1,082 à 20 °C

III.4.1. Synthèse de biopolymère par polymérisation de condensation

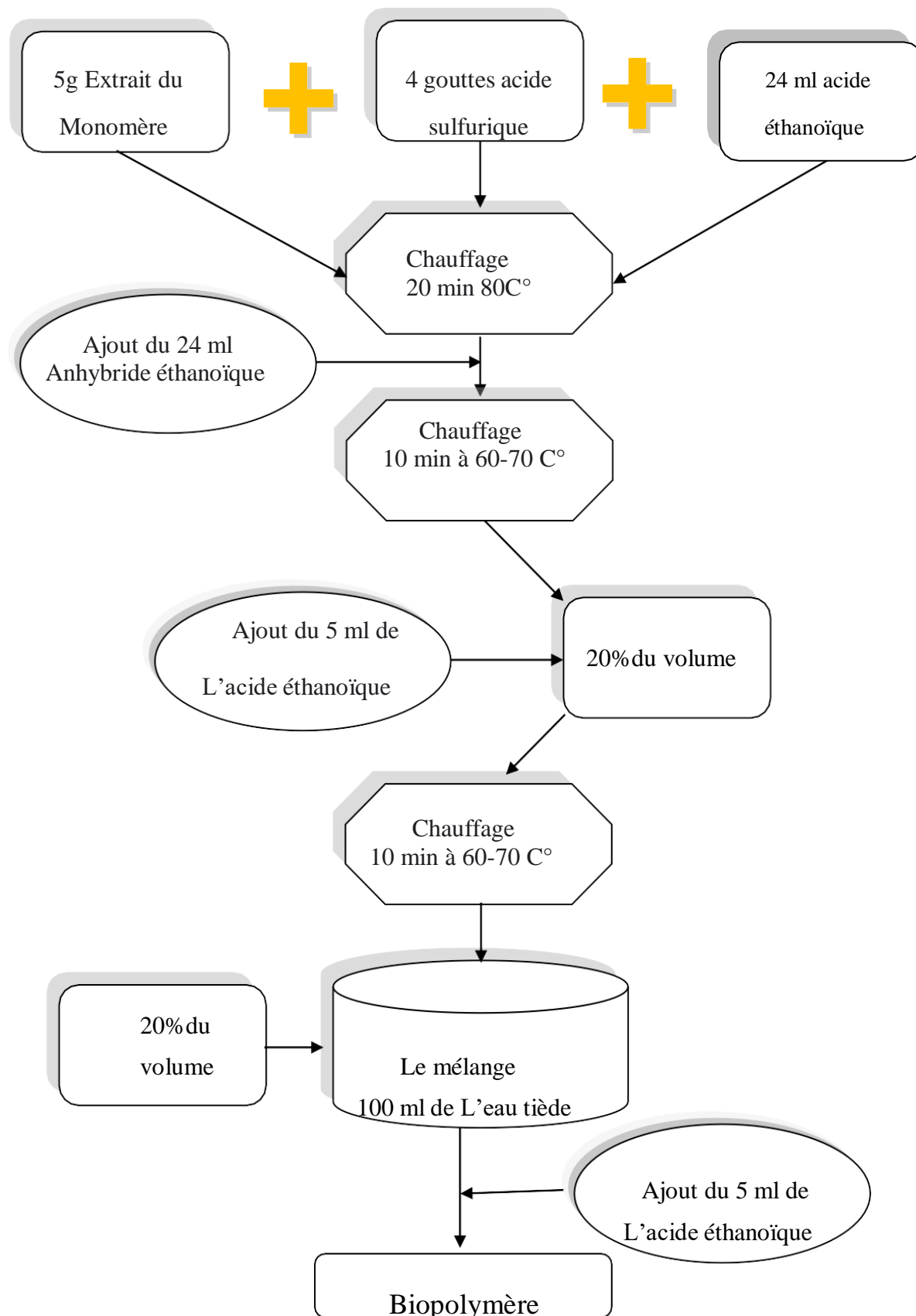


Figure III.6. Organigramme résumant la polymérisation par condensation

III.5. Méthode d'analyse :

III.5.1. Spectrophotométrie UV-VIS :

a. Principe :

Est une technique d'analyse optique qui utilise la variation de l'intensité d'un faisceau lumineux Avec une longueur d'onde prédéterminée. Lors qu'il passe par le liquide, une partie du rayonnement est absorbée par les molécules du liquide tandis que la partie restante est transmise.

La loi de Beer-Lambert donnée par la relation permet de lier l'intensité d'absorption à la Concentration :

$$\log (I_0 / I) = \varepsilon L C \text{ EQ III.1}$$

I_0 : l'intensité du faisceau incident,

I : l'intensité du faisceau émergent,

C : la concentration de la solution à analyser,

ε : le coefficient d'absorption molaire (sa valeur dépend de la longueur d'onde).

L : l'épaisseur de la cuve (1 cm).

On appelle absorbance (A) ou densité optique, l'expression $\log I_0/I$; ainsi l'équation

$$A = \varepsilon L C \text{ EQ III.2}$$

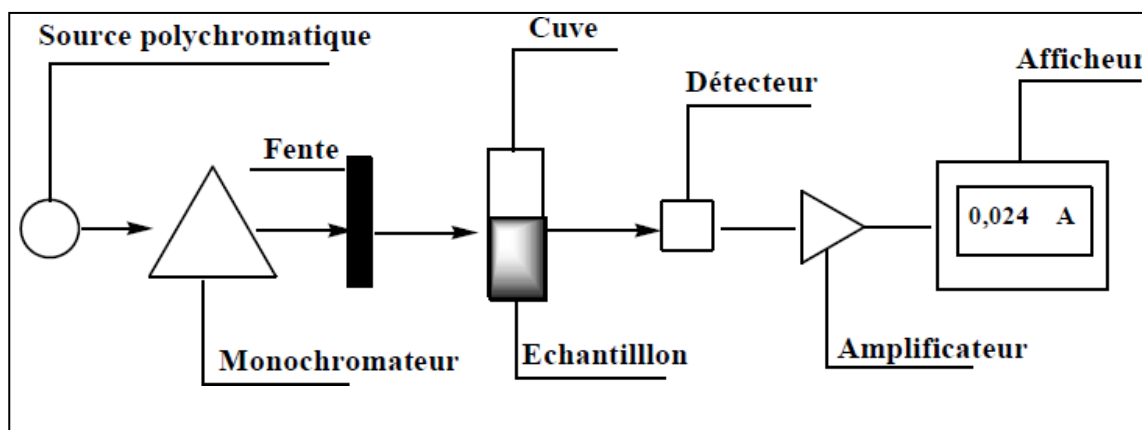


Figure III.7. Schéma de principe du spectrophotomètre.

III.5.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF) :

L'absorption varie avec la longueur d'onde de la lumière ; elle atteint un maximum à une Longueur (max) pour laquelle la sensibilité est la plus grande et les fluctuations sont les moins importantes. La concentration pour une épaisseur donnée est inversement liée à l'absorption, qui est la mesure la plus utilisée. Le domaine de la validité de la méthode, qui est déterminé par l'étalonnage, est le seul domaine de concentration dans lequel la loi de Beer-Lambert est linéaire. Dans notre étude, l'analyse spectrophotométrique UV-vis est utilisée pour déterminer le dosage des agents colorants dans la phase aqueuse ainsi que pour évaluer les pigments libérés par labiomasse.

1. Définition :

Le fondement de la spectroscopie infrarouge transformée de Fourier (FTIR), également connue sous le nom de Spectroscopie transformée de Fourier à Infrarouges, est l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau étudié. Il permet la détection des vibrations typiques des Liaisons chimiques ainsi que l'identification des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

2. Principe de la spectroscopie IR-TF:

L'analyse est effectuée à l'aide d'un spectroscopie de transformation de Fourier, qui envoie un rayonnement infrarouge sur l'échantillon et mesure les longueurs d'onde et les intensités de l'absorption. Le diagramme d'un spectroscopie transformée de Fourier est montré dans la Figure III.8.

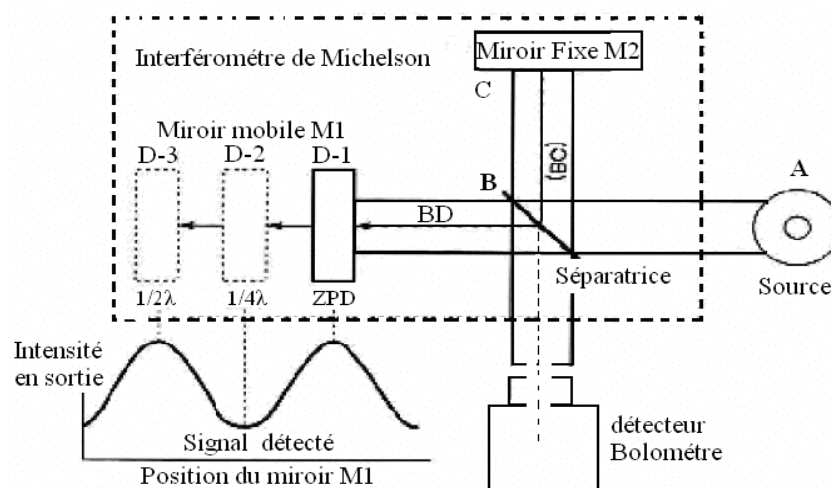


Figure III.8. Principe de fonctionnement de la spectroscopie IR-TF

Un faisceau infrarouge provenant de la source A est dirigé dans un interféromètre de Michelson, qui module chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans un interféromètre, un faisceau de lumière frappe un séparateur. La moitié du faisceau est dirigée vers un miroir fixe et le reste passe à travers un séparateur de faisceau vers un miroir mobile. Selon la position du miroir mobile, la recombinaison des deux faisceaux se traduit par des interférences destructives ou constructives. Le faisceau modulé est réfléchi par deux miroirs sur l'échantillon, où l'absorption se produit. Le faisceau atteint alors un détecteur et est converti en un signal électrique. Les matériaux d'une composition chimique et d'une structure particulière correspondent donc à un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques qui permettent d'identifier le matériau.

III.5.3. Diffraction des rayons X(DRX)

1. Principe

La diffraction des rayons X est la méthode la plus efficace et la plus simple pour caractériser rapidement un composé cristallisé. La structure cristalline d'un matériau se caractérise par une maille élémentaire donnant des familles de plans parallèles et équidistants, les plans réticulaires (hkl). La distance entre les plans d'une même famille est appelée la distance inter réticulaire d_{hkl} . Les distances de chaque famille de plans (hkl) sont la signature d'une phase et elles peuvent être mesurées par diffraction de rayon X.

Lorsqu'un faisceau parallèle de rayon X monochromatique arrive en incidence θ sur les plans cristallins, il est diffracté par une famille de plans réticulaires lorsque la condition de Bragg est réalisée.

Relation de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin \theta = n \lambda$$

Où:

- d_{hkl} : distance inter-réticulaire, c'est-à-dire la distance entre deux plans cristallographiques;
- λ : est la longueur d'onde du faisceau de rayon X;
- θ : angle de Bragg;
- n: ordre de réflexion (nombre entier) dans la famille de plans parallèles.

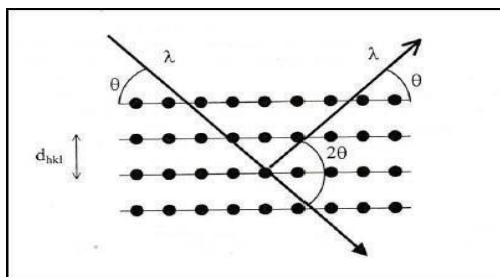


Figure III.9. Famille de plans cristallins en condition de Bragg

Si une radiation est envoyée, de longueur d'onde λ , sur un réseau cristallin et si une réflexion est détectée à l'angle 2θ , l'équation de Bragg permet de déterminer la distance inter-réticulaire et donc la famille de plans qui diffractent.

La méthode générale consiste à bombarder des échantillons avec des rayons X, et à retenir l'intensité de rayons X qui sont diffusés selon l'orientation dans l'espace. La connaissance des angles θ et l'intensité des pics nous permet alors d'obtenir une série de valeur $d \{h, k, l\}$ qui constitue la signature d'un solide cristallisé. Comme les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller, on peut donc indiquer les pics de diffractions indices.

Cette méthode d'analyse permet de caractériser l'arrangement des couches d'atomes au sein de cristaux. Cependant, cette technique ne peut généralement pas permettre d'identifier des composés amorphes.

III.5.4. Analyse thermogravimétrique(ATG)

1. Principe

L'ATG consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon à l'aide d'une thermo balance en fonction de la température (ou temps) dans un milieu inertegazinerte: Azote et Argon ou Hélium pour des essais à haute température)ou oxydant (dioxygène).

L'ATG s'emploie le plus souvent dans l'étude des phénomènes tels que:

- Décomposition des polymères.
- Corrosion des métaux sous différentes atmosphères.
- Réactions chimiques des composés solides.
- Pyrolyse des huiles, des charbons, etc.
- Hydratation et déshydratation des solides.

Donc elle permet de caractériser les matériaux par mesure directe de leur variation de masse dans le thermogramme qui correspond à la dégradation du matériau (polymère) et donc à la libération de gaz.

III.5.5. Viscosimètre

a. Définition : Un viscosimètre est un appareil utilisé pour mesurer la viscosité des liquides.

Il existe deux types de viscosimètres : Viscosimètre de process et viscosimètre de laboratoire.

b. Principe :

L'une des méthodes les plus couramment utilisées dans la chimie des polymères aujourd'hui pour caractériser les propriétés des polymères en solution est la mesure expérimentale de la viscosité. De plus, les données expérimentales sont disponibles très rapidement.

L'ajout de l'échantillon de polymère augmente significativement la viscosité du solvant, même si une petite quantité de solution est présente. De cette manière, les mesures de viscosité peuvent être utilisées pour identifier les polymères en solution. En plus la détermination de la viscosité moléculaire moyenne, la mesure de l'augmentation de la viscosité renseigne sur l'interaction polymère- solvant (paramètre d'interaction température) et sur les dimensions moyennes des chaînes polymères. Rayon de braquage et distance quadratique moyenne entre les extrémités de la chaîne). Selon la loi de Poiseuille, il existe une relation linéaire entre la viscosité d'une solution et le temps nécessaire à un volume V donné pour traverser un capillaire.

Le viscosimètre est à l'intérieur d'un thermostat et maintient une température constante. Le taux d'évaporation est mesuré à l'aide d'une constante de volume V définie par deux caractéristiques du répertoire (M1 et M2) sur les côtés opposés d'un petit réservoir sur le capillaire.

On calcule la viscosité des solutions par :

La viscosité :

η : la viscosité

F : tube capillaire

T : le temps (seconde)

$$\eta = F * T \quad \text{EQ III.3}$$

La viscosité réelle :

η_0 : la viscosité du solvant en absence de polymère dissous

η : la viscosité

$$\boldsymbol{\eta_{rel}} = \frac{\boldsymbol{\eta}}{\boldsymbol{\eta_0}} \text{EQ III.4}$$

La viscosité spécifique (également sans dimension) :

$$\boldsymbol{\eta_{spé}} = \frac{\boldsymbol{\eta} - \boldsymbol{\eta_0}}{\boldsymbol{\eta_0}} = \frac{\boldsymbol{\eta}}{\boldsymbol{\eta_0}} - \mathbf{1} = \boldsymbol{\eta_{rel}} - \mathbf{1} \quad \text{EQ III.5}$$

La viscosité réduite :

$$\boldsymbol{\eta_{red}} = \frac{\boldsymbol{\eta_{spé}}}{\boldsymbol{c}} \text{EQ III.6}$$

La viscosité intrinsèque $[\eta]$:

$$[\boldsymbol{\eta}] = \lim_{\boldsymbol{c} \rightarrow \mathbf{0}} \left(\frac{\boldsymbol{\eta_{spé}}}{\boldsymbol{c}} \right) \quad \text{EQ III.6}$$

CHAPITRE IV

Résultats et discussion

IV.1. Introduction

Une méthode expérimentale inspirée de travaux antérieurs a été choisie dans le but d'effectuer des manipulations vers la synthèse de biopolymères à partir des graines de lin. Ces méthodes ont particulièrement trait à : Sélection des matières premières nécessaires à ce procédé et l'élaboration du prétraitement pour obtenir le polymère (substrat).

Ce chapitre est consacré à la présentation des résultats obtenus dans ce travail expérimental.

Nous interpréterons et discuterons chaque résultat pour améliorer ce projet.

IV.2. Calcul de rendement

Le Rendement d'extrait de polyphénols :

Le rendement en extrait riche en PPT (Poly phénol totaux) obtenu après évaporation et séchage est calculé selon le rapport suivant :

$$P_i = 50 \text{ g}$$

$$P_f = 5 \text{ g}$$

$$Rdt(\%) = \frac{(P_f)}{P_i} * 100 \quad \text{EQ IV.1}$$

$$Rdt(\%) = \frac{(5)}{50} * 100 = 10\% \quad \text{EQ IV.2}$$

Le Rendement de biopolymère de polyphénols :

Le rendement en biopolymère riche en PPT (Poly phénol totaux) obtenu par la synthèse de polycondensation selon le rapport suivant :

τ : le taux de rendement

M_{ex} : l'extrait de monomère

M_{rst} : le reste de monomère

m_{0ex} : la masse d'extrait

m_{0rst} : la masse de reste

$$Rdt(\%) = \tau = \frac{[M]x - [M]rst}{[M]ex} * 100 \quad \text{EQ IV.3}$$

$$Rdt (\%) = \tau = \frac{[m0]x - [m0]rst}{[m0]ex} * 100 \quad \text{EQ IV.4}$$

$$Rdt (\%) = \tau = \frac{5 - 2}{5} * 100 = 60\%$$

D'après les résultats de rendement de polymérisation on : dans le biopolymère qui est obtenu par polycondensation est 60% ceci est due la structure de lin contient des fonctions (COOH-OH) favorable pour ce type de polymérisation.

IV3. Méthode de caractérisation

IV3.1. Aspect physique

Après l'extraction de lin on a obtenu un extrait marron très visqueux soluble dans la plupart des solvants sauf le toluène, après la polymérisation on a un matériau solide (poudre) soluble aussi dans la plupart du solvant surtout eau.



Figure IV.1. Figure de a) biopolymère b) extrait synthétisé par polycondensation

IV3.2 Spectrophotométrie UV-vis

Cette caractérisation a été réalisée au niveau de laboratoire de la raffinerie au Sonatrach Skikda à l'aide d'un spectre de type Jasco V-780.



Figure IV.2. L'appareillage de UV-Vis.

Pour déterminer l'absorbance des échantillons sur les substrats utilisés dans cette étude, Ce dernier se produit à des longueurs d'onde entre 200et800nm. la mesure de l'absorbance se fait à l'aide d'un spectrophotomètre.

Tableau IV.1 tableaux d'interprétation de variation de l'absorbance par la longueur d'onde d'extrait.

L'extrait					
λ nm	200	201	202	203	204
Absorbance	5,032	5,2977	5,4985	5,8072	6,3765

Tableau IV.2 tableaux d'interprétation de variation de l'absorbance par la longueur d'onde d'un biopolymère.

Le biopolymère					
λ nm	400	500	600	700	800
Absorbance	2,8282	1,6299	1,1210	0.8363	0,6743

- **Interprétation**

D'après les valeurs de langueurs d'onde et de l'absorbations :

Dans l'extrait on a observé qu'il y a 5 langueurs d'onde entre 200-400 nm ce que signifie que dans notre extrait il y a 5 morphologies

Dans le biopolymère il y a toujours 5 langueurs d'onde mais ou de la 400-800 nm avec diminution de l'absorbance, ceci due aux la concentration crée par la polymérisation qui rend notre polymère peu transparent (n'absorbe pas la lumière sauf pour des langueurs d'onde élevés donc formation des molécules géantes)

IV33 Spectroscopie IRTF

La caractérisation par spectroscopie infrarouge IRTF de nos échantillons polymériques ont été réalisé au niveau du laboratoire de recherche de département de technologie de l'université de Constantine à l'aide d'un spectromètre de type Cary630FTIR.



Figure IV.3. l'appareillage de l'FTIR.

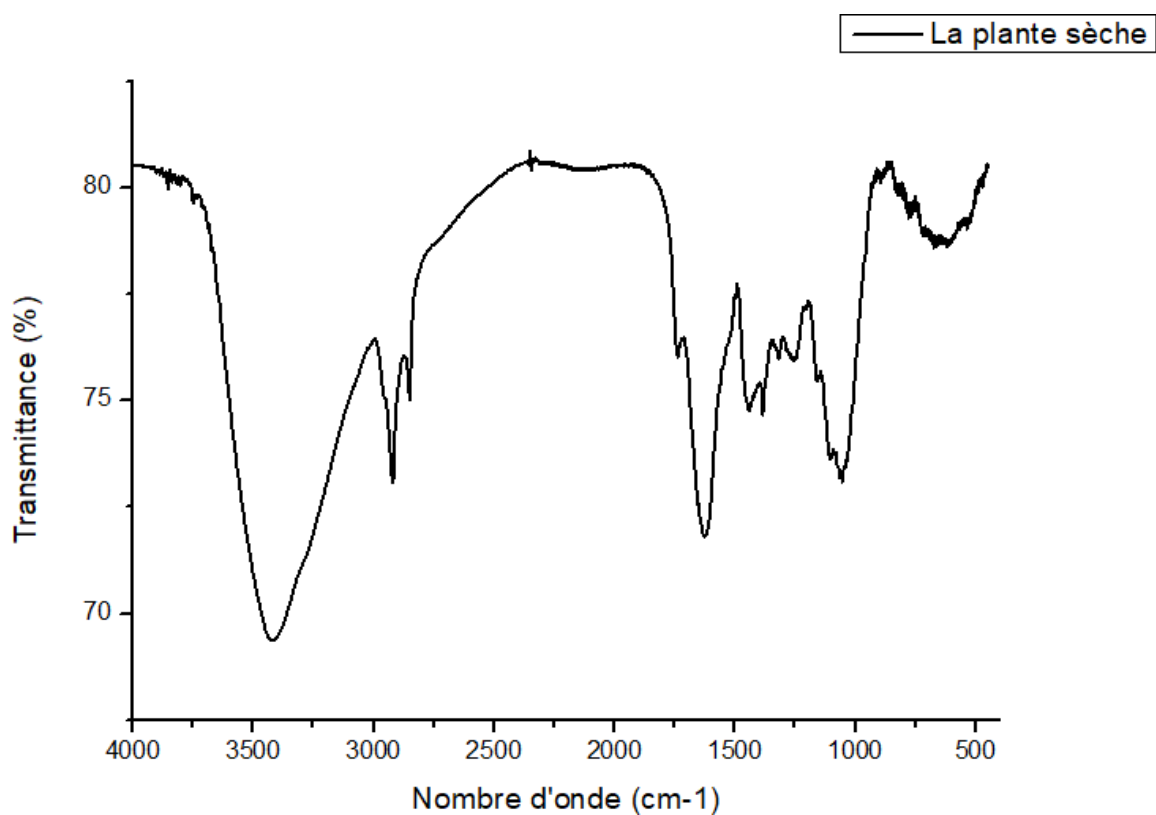


Figure IV.4. Spectre FT-IR de la plante sèche

Tableau IV. 3. Résultat FTIR de la plante sèche

Pic	3422	2917	2842	1737	1628	1442	1387	1059
Groupement fonctionnel	O-H libre	C-H	C-H	C=O	C=C	C-H	C-O	C-O
	O-H lié							C-C

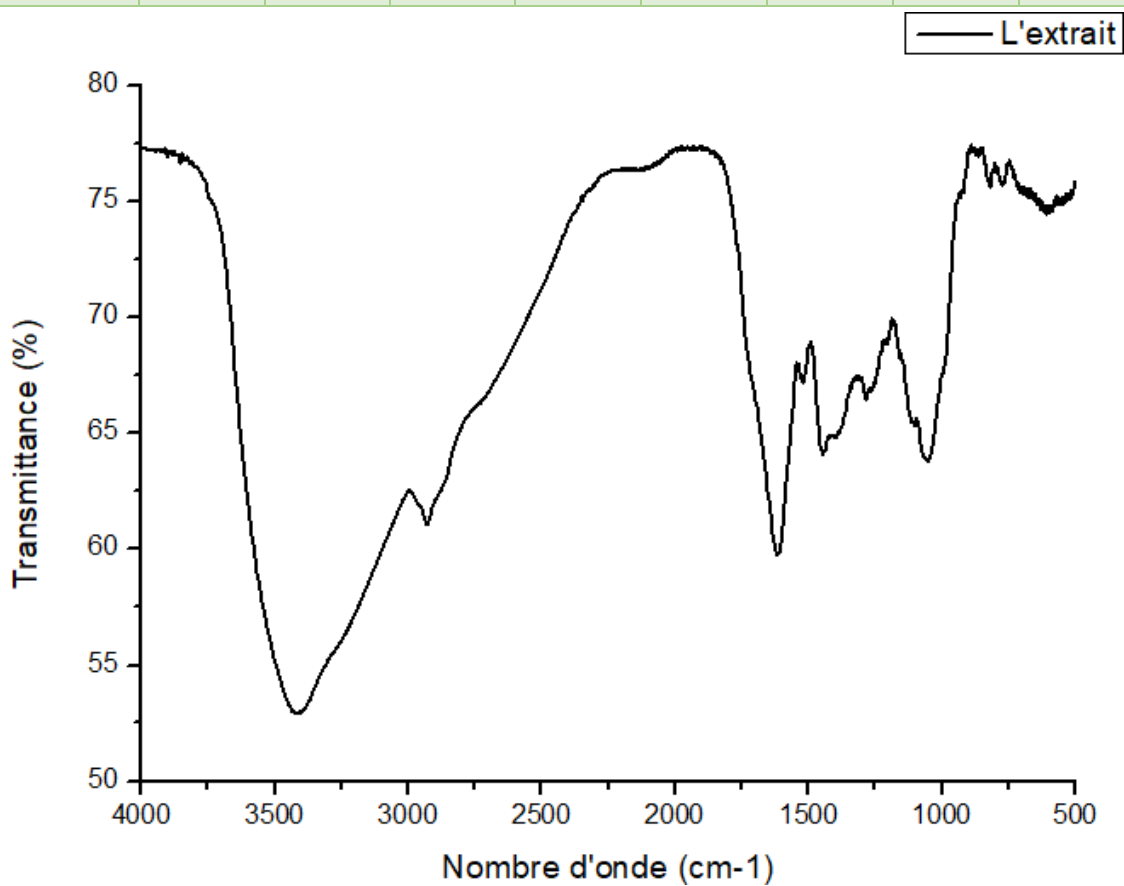
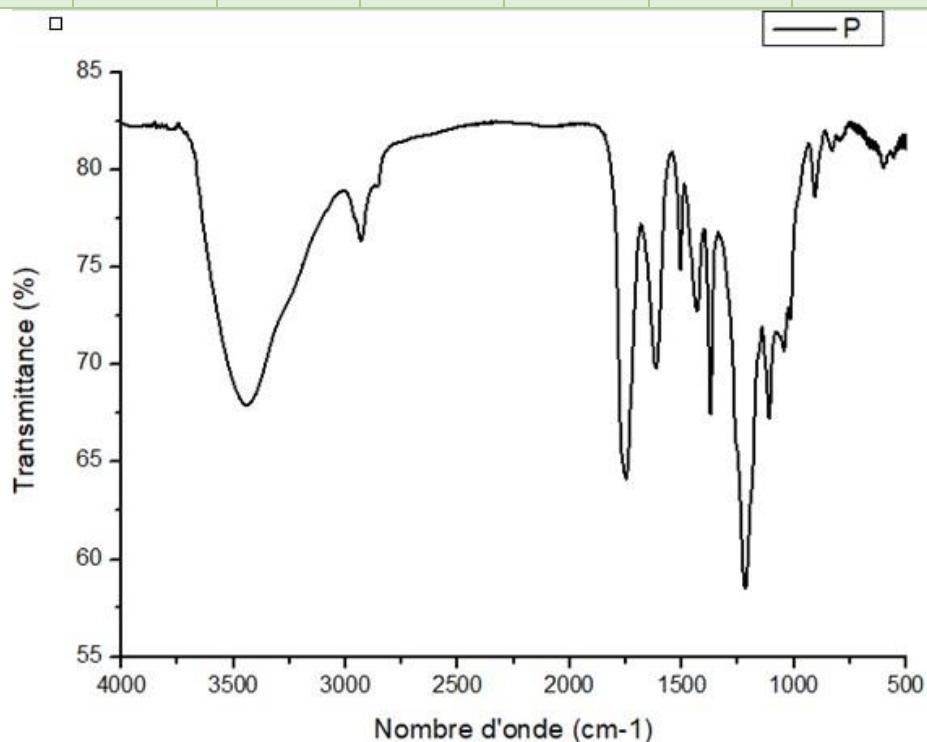
**Figure IV.5.** FTIR de l'extrait

Tableau IV.4. Résultat FTIR de l'extrait

Pic	3406	2922	1606	1508	1439	1287	1051
Groupement fonctionnel	O-H lié	C-H	C=C	C=C	C-H	C-O	C-O

**Figure IV.6.** FTIR du polymère de polycondensation**Tableau IV.5** Résultat FTIR de polymère de la polycondensation

Pic	3440	2922	2854	1738	1612	1520	1430	1372	1220	1109	1040
Groupement fonctionnel	O-H Lié	C-H	C-H	C-O	C=C	C=C	C-H	C-O	C-O	C-O	C-C

- **Observation**

L'extrait et la plante sèche :

-Une augmentation de l'intensité de la bande O-H liée une disparition du groupement O-H libre.

-Une augmentation de l'intensité de spics des groupement C-H, C=C et C-O.

Le biopolymère obtenu par polycondensation :

-Une diminution de l'intensité de la bande O-H lié.

-Une diminution générale de l'intensité de tous les pics des groupements C-H et C=C.

-Une apparition de nouveaux pics du groupement C-O.

- **Interprétation :**

Par extraction les groupements s'apparaissent très clairement sans apparition ou disparition des autres groupements.

Pour le polymère de la polycondensation, il s'apparait clairement il y eu une estérification de l'extrait ce qui prouve l'apparition des groupements C-O.

IV34 La diffraction des rayons X

La caractérisation par DRX a été réalisé au niveau du laboratoire de recherche à Constantine à l'aide d'un DRX de type Rigaku Ultima IV.



Figure IV.7. L'appareil de DRX de type Rigaku Ultima IV

Les résultats obtenus par la DRX sont présentés dans les courbes ci-dessous:

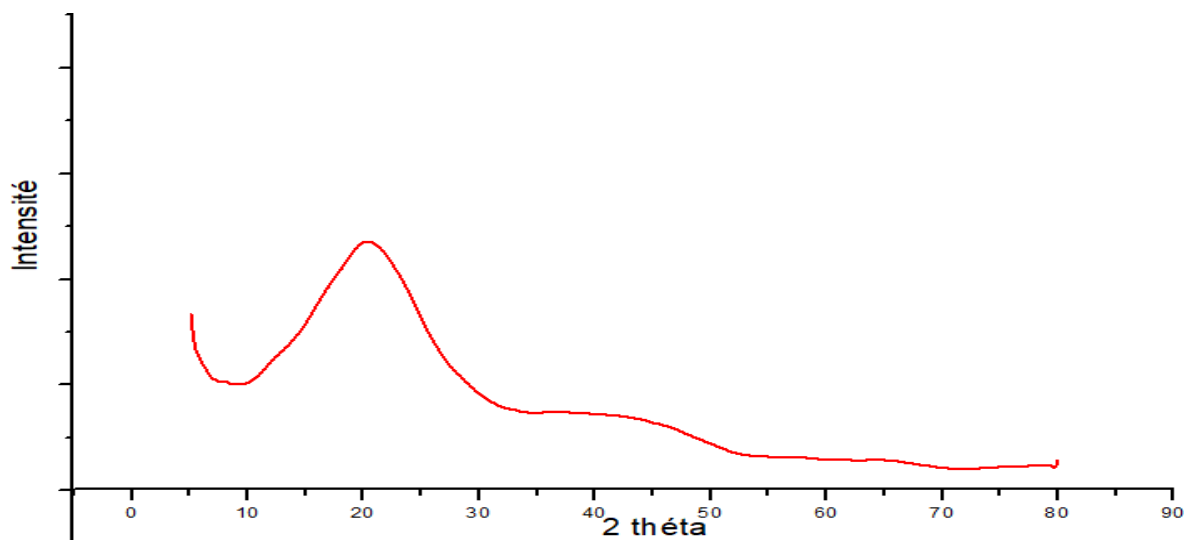


Figure IV.8. Résultats DRX de la plante sèche

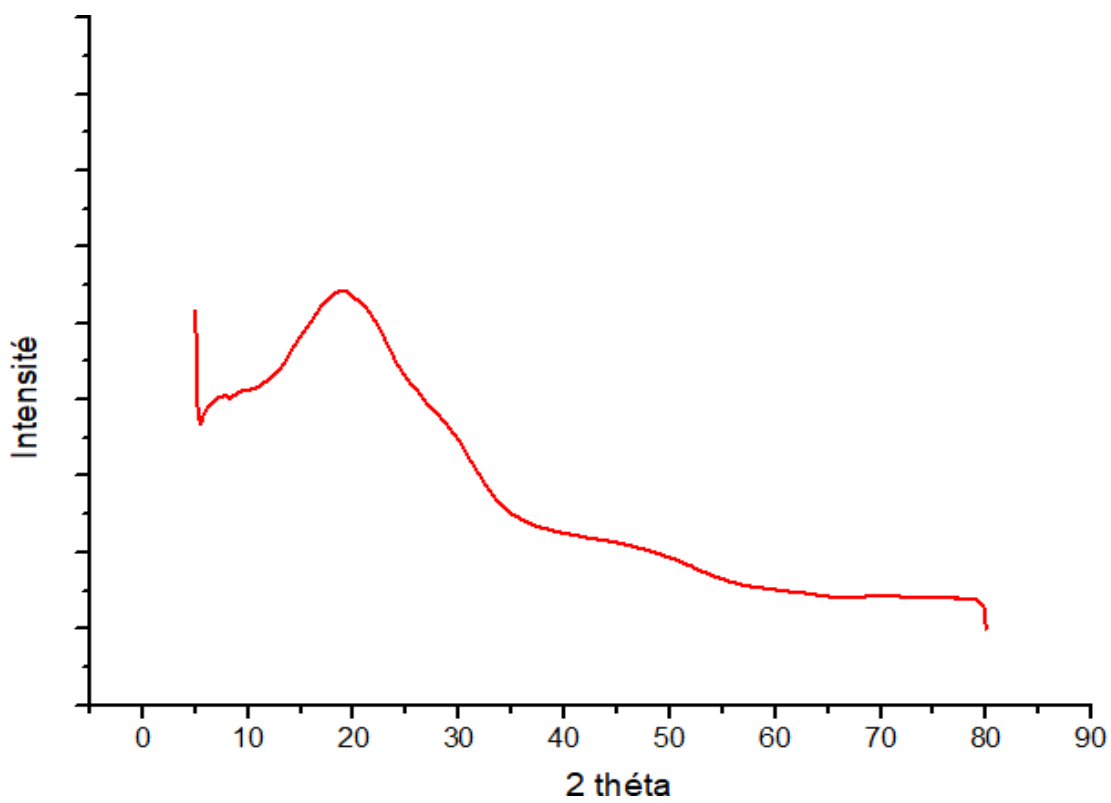


Figure IV.9. Résultat DRX du biopolymère

On observe:

- Une large bande de $2\theta = 5$ jusqu'à 30 ce qui donne la phase amorphe ;
- Une linéarité de la courbe de $2\theta = 30$ jusqu'à 80 .

- **Interprétation**

On peut dire que notre polymère issu de la polymérisation par étape est amorphe car la phase cristallin n'existe pas, ceci due aux structures de notre monomère amorphe donc ce type de réaction n'affecte pas la morphologie de notre extrait. Cette technique est accordée avec les résultats de l'UV.

IV.35 L'analyse thermogravimétrique

La caractérisation par ATG a été réalisée au niveau du laboratoire de CRBT de de Constantine à l'aide d'un ATG de type SDTQ600.



Figure IV.10. L'appareil ATG de type SDTQ600

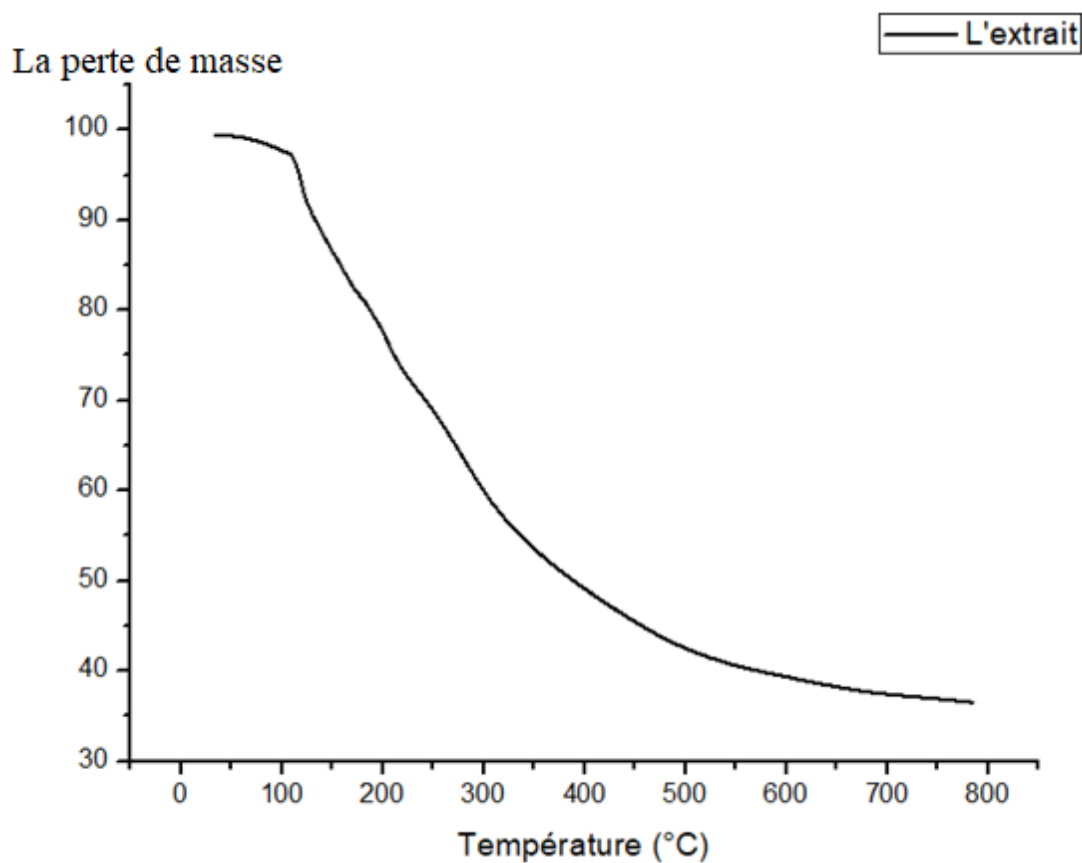
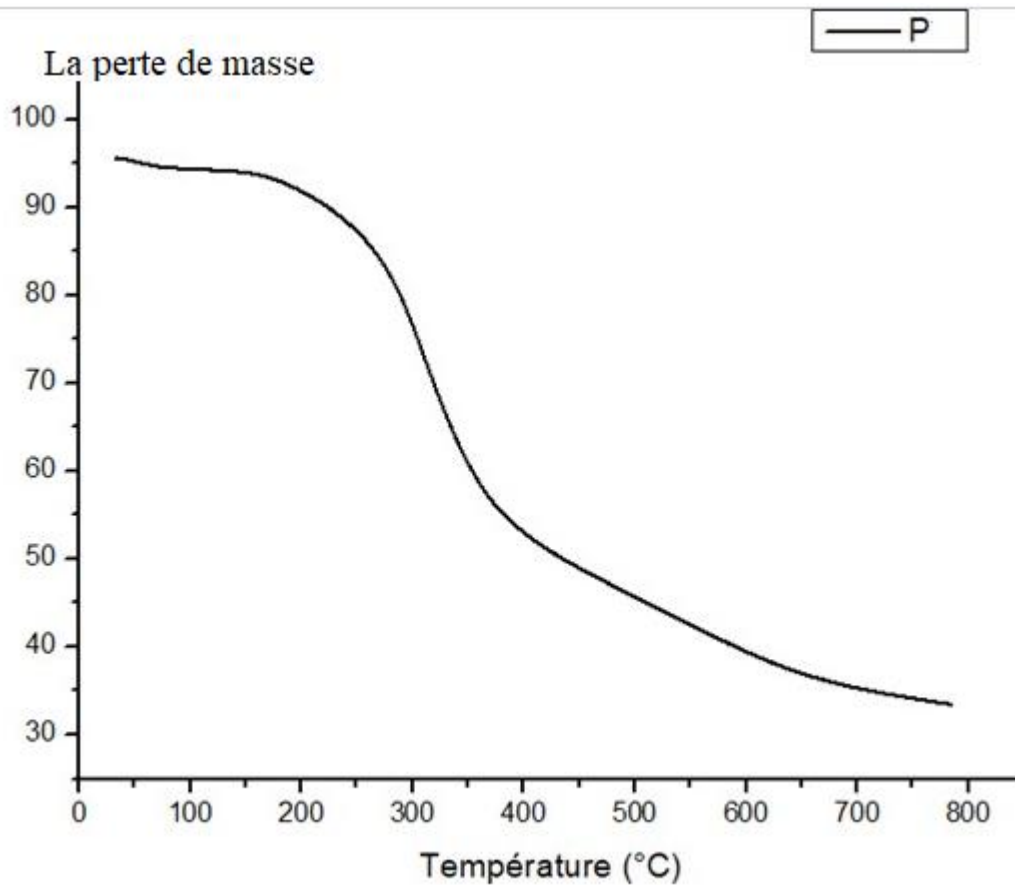


Figure IV.11. ATG de l'extrait

On observe :

Qu'il y'a un seul plateau qui subit une dégradation progressive de 99% à $T=33^{\circ}\text{C}$ jusqu'à 36% à $T=783^{\circ}\text{C}$.

Ce qui implique : 64% de matière dégradée avec une perte de 1% de la matière au début.



FigureIV.12.ATG du polymère de la polycondensation

On observe :

Qu'il y'a un seul plateau qui subit une dégradation progressive de 95% à $T=33^{\circ}\text{C}$ jusqu'à 33% à $T=784^{\circ}\text{C}$.

Ce qui implique : 67% de matière dégradée avec une perte de 5% de la matière au début.

- D'après les 02 courbes , l'extrait et le polymère subissent des dégradations progressives qui ont été regroupées dans le tableau suivant:

Tableau IV.6. Comparaison de la dégradation des 2 matériaux

	Δm (%)	T(°C)	Δm (%)	T(°C)	Perte(%)
Extrait	99	33	36	783	1
Polymère de la polycondensation	95	33	33	784	5

D'après les deux courbes, le polymère de la poly condensation est le plus stable

IV.36 Viscosimétrie

Cette caractérisation a été réalisée au niveau de laboratoire de la raffinerie au Sonatrach Skikda à l'aide d'un viscosimètre.

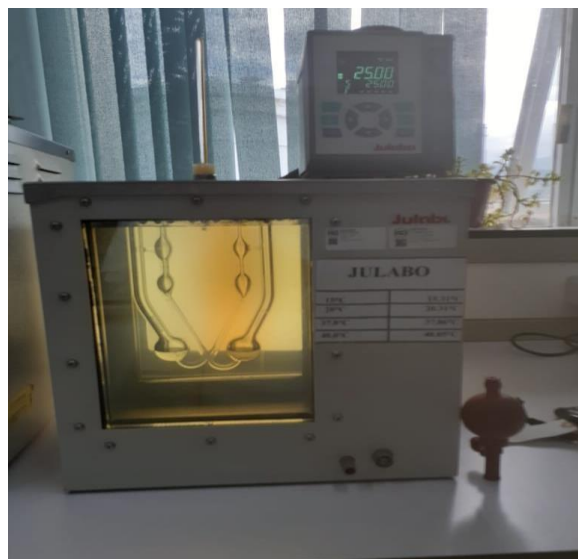


Figure IV.13. L'appareillage de mesure de la viscosité.

Les calculs de la viscosité :

1-On a :

T : le temps (seconde)

F : tube capillaire qui est constant à 0,008308

$$\eta_1 = T * F = 176 * 0,008308 = 1,46 \text{EQ IV.5}$$

$$\eta_2 = 189 * 0,008308 = 1,57$$

$$\eta_3 = 194 * 0,008308 = 1,61$$

$$\eta_4 = 201 * 0,008308 = 1,66$$

2-les calculs de la viscosité réelle :

La viscosité de l'éthanol est : $\eta = 1,2$

$$\eta_{\text{ré1}} = \eta_1 / \eta_0 = 1,46 / 1,2 = 1,216 \text{EQ IV.6}$$

$$\eta_{\text{ré2}} = \eta_2 / \eta_0 = 1,57 / 1,2 = 1,308$$

$$\eta_{\text{ré3}} = \eta_3 / \eta_0 = 1,61 / 1,2 = 1,341$$

$$\eta_{\text{ré4}} = \eta_4 / \eta_0 = 1,66 / 1,2 = 1,383$$

3- les calculs de la viscosité spécifique :

$$\eta_{\text{spé1}} = \eta_{\text{ré1}} - 1 = 0,216 \text{EQ IV.7}$$

$$\eta_{\text{spé2}} = \eta_{\text{ré2}} - 1 = 0,308$$

$$\eta_{\text{spé3}} = \eta_{\text{ré3}} - 1 = 0,348$$

$$\eta_{\text{spé4}} = \eta_{\text{ré4}} - 1 = 0,381$$

4- les calculs de la viscosité réduite :

$$\eta_{\text{réd1}} = \eta_{\text{spé1}} / C = 0,216 / 0,16 = 1,35$$

$$\eta_{\text{réd2}} = \eta_{\text{spé2}} / C = 0,308 / 0,12 = 2,56$$

$$\eta_{\text{réd3}} = \eta_{\text{spé3}} / C = 0,341 / 0,08 = 4,26$$

$$\eta_{\text{réd4}} = \eta_{\text{spé4}} / C = 0,381 / 0,04 = 9,52$$

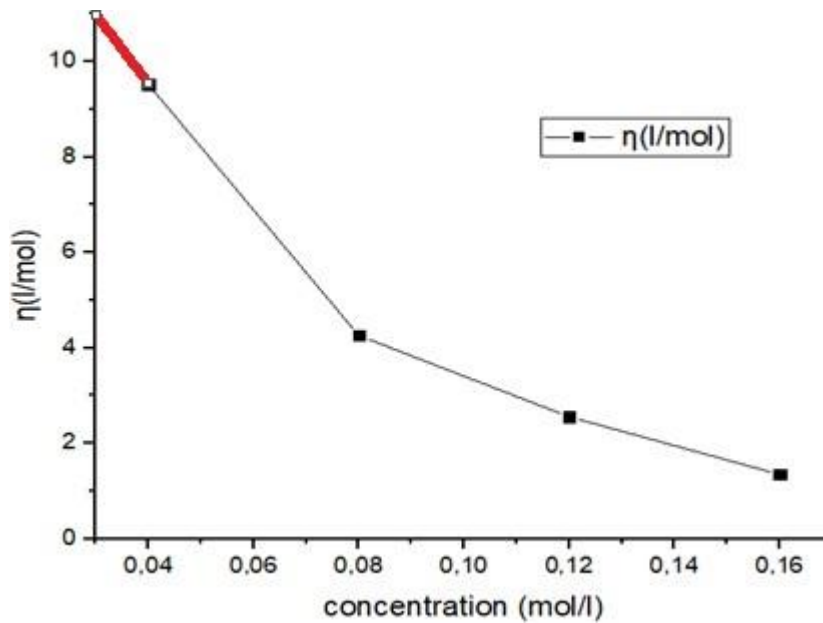


Figure IV.12. Courbe de viscosité en fonction de la concentration.

$$\eta = K \cdot [M]^{\alpha}$$

$$11 = 0,3 [M]^{0,3}$$

$$M = 144373,53 \text{ g/mol}$$

La viscosité est déterminée par l'extrapolation de la courbe de viscosité en fonction de la concentration on trouve :

$$\eta = 11$$

$$K = 0,3$$

$$\alpha = 0,3$$

Ce mode de synthèse est valable pour ce type de monomère avec un masse molaire dans la norme.

Conclusion générale

Dans ce travail nous avons utilisé la méthode d'extraction organosolvonique pour obtenir l'extrait qui est considéré le monomère principal pour synthétiser notre polymère.

Afin de caractériser et identifier le polymère obtenu nous avons effectué des méthodes de caractérisation tels que les spectres de l'infrarouge à transformé de Fourier (FTIR), la viscosimètre, l'UV visible, ATG et DRX.

Les résultats obtenus montrent que :

- Le biopolymère possède des propriétés thermiques élevées (bonne stabilité thermique) ;
- La morphologie interne de notre biopolymère est une structure amorphe ;

En conclusion, on peut dire que la biomasse sélectionnée (grains de lin) dans le présent travail s'est montrée efficace à la synthèse des biopolymères (par polycondensation).

La biomasse des grains de lin pourrait être un outil intéressant dans les procédés de synthèse des biopolymères.

Perspective

DSC : pour déterminer les propriétés thermiques des matériaux T_g , T_f , T_c

Chromatographie : pour confirmer et calculer la masse molaire

DMA : pour avoir les propriétés thermiques et mécaniques des matériaux

RMN : pour avoir les compositions chimiques de notre polymère et les différentes structures obtenues

الملخص

كان الغرض من هذا العمل هو تصنيع بوليمر حيوي قائم على الكتان. يحتوي على برايمر بيروكسيد البنزين ومستخلص البوليفينول. يتم الحصول على هذا الأخير من سحق بذور الكتان بناءً على الاستخراج عن طريق النقع الذي يتبعه خطوات رئيسية مثل الترشيح وفصل المذيبات والتجفيف. من ناحية أخرى، تم تصنيع عينات البوليمر عن طريق تكثيف متعدد للمونومرات (المستخلصات)، والأشعة فوق البنفسجية المرئية، وتم تحليلها لتحديد الأخير. DSX و FTIR بواسطة المرئي، تم استخدام الأشعة تحت الحمراء المحولة

من النتائج التي تم الحصول عليها خلص إلى أن

تعد الكتلة الحيوية لبذور الكتان أداة مثيرة للاهتمام في عمليات تخليق البوليمر الحيوي.

Résumer

Le but de ce travail était de synthétiser un biopolymère à base de l'extrait de lin. Il contient un amorceur de peroxyde de benzène et un extrait de polyphénol. Ce dernier est obtenu à partir de broyage de la graine du lin en se basant sur l'extraction par macération qui est suivie par des étapes principales telles que la Filtration, la Séparation par solvant et le Séchage.

D'autre part, des échantillons de polymères ont été synthétisés par polycondensation de monomères (extraits), UV-visible, et analysés par viscosimètre, Infrarouge à Transformé de Fourier (FTIR), DSX et ATG ont été utilisés pour l'identification de ces derniers.

D'après les résultats obtenus on conclut que

La biomasse des grains de lin pourrait être un outil intéressant dans les procédés de synthèse des biopolymères.

Mots clés : Biopolymères, Polyphénols, Extraction, Polycondensation.

Abstract

The purpose of this work was to synthesize a flax-based biopolymer.

Contains a benzene peroxide primer and polyphenol extract. The latter is obtained from the crushing of the flax seed based on the extraction by maceration, which is followed by major steps such as Filtration, Solvent Separation and Drying.

On the other hand, polymer samples were synthesized by polycondensation of monomers (extracts), UV-visible, and analyzed by viscometer, Fourier Transformed Infrared (FTIR), DSX and ATG were used to identify the latter.

From the results obtained concluded that

Flaxseed biomass could be an interesting tool in biopolymer synthesis processes.

Keywords: Biopolymers, Polyphenols, Extraction, Polycondensation .

